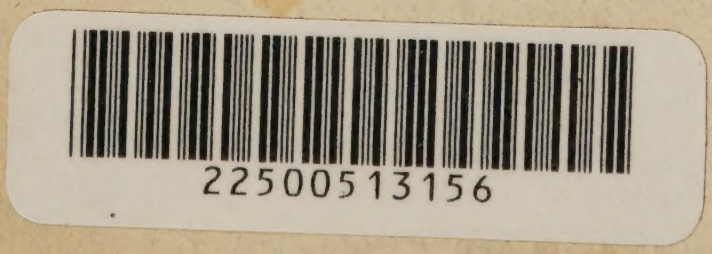
UNIVERSITY COLLEGE, LONDON

CANCELLED.

This periodical may be borrowed

for not longer than 8 days.


22500513156

EDINBURGH UNIVERSITY
CHEMICAL SOCIETY

Digitized by the Internet Archive
in 2021 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/s737id13378880

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

H. KOPP, A. W. HOFMANN, A. KEKULÉ,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND **229**.

EDINBURGH UNIVERSITY CHEMICAL SOCIETY

UNIVERSITY COLLEGE LONDON

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1885.

WELLCOME INSTITUTE
LIBRARY

Coll.	WelMOmec
Coll. No.	

22684

Inhaltsanzeige des **229**. Bandes.

Erstes und zweites Heft.

Seite

Mittheilungen aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig :

Behrend, Robert, Versuche zur Synthese von Körpern der Harnsäurereihe 1

Ebert, Hermann, zur Constitution des Succinylobernsteinsäureäthers 45

Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium in Graz :

Schacherl, G., über die Synthese einer neuen vierbasischen Säure und einer Isomeren der Aconitsäure . . 89

Bamberger, Eugen und Hooker, Sam. C., über das Reten . 102

Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen :

Bauer, Hermann, über die Siedepunktsanomalien der chlorirten Acetonitrile und ihrer Abkömmlinge . . . 163

Schiff, Robert, Notiz zu Herrn Paul Volkmann's Bemerkungen 199

Mittheilungen aus dem Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München :

Friedländer, Paul, über Nitrirung von Zimmtsäurederivaten 203

Friedländer, P. und Mähly, J., Nitrirung von Paranitrozimmtsäure 210

Friedländer, P. und Lazarus, M., Nitrirung von m-Nitrozimmtsäure, o-Nitrozimmtsäure, o-Amidozimmtsäure, Carbostyril und p-Amidozimmtsäure 233

Böttinger, C., über Pyridintricarbonsäure 248

Drittes Heft.

Seite

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strafsburg :

Wolff, Ludwig, über einige Abkömmlinge der Lävulinsäure 249

Baker, Harry, über Natriumorthovanadate und deren Analoge 286

Mittheilungen aus der organischen Abtheilung des chemischen Laboratoriums zu Aachen :

Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe, von A. Michaelis.

Sechste Abhandlung : Michaelis, A. und Soden, H. v., über Triphenylphosphin und einige Derivate desselben 295

Siebente Abhandlung : Dieselben, über die Anilide der Orthophosphorsäure 334

Graeff, Dr. F., über das Verhalten einiger Nitrotoluidine gegen reducirende Substanzen 340

Bauer, Dr. R., über Azobenzolthiosulfonsäuren und Azobenzolsulfinsäuren 353

Schiff, Hugo, über sogenanntes Isophloridzin 371

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN DER CHEMIE.

229. Band.

Mittheilungen aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Versuche zur Synthese von Körpern der Harnsäurereihe;

von *Robert Behrend.*

(Eingelaufen den 4. März 1885.)

Durch eine Reihe hervorragender Arbeiten über die Körper der Harnsäurereihe, unter denen besonders die von Wöhler und Liebig*), Baeyer**) und E. Fischer***) namhaft zu machen sind, ist die complicirte Constitution dieser interessanten Producte des thierischen und pflanzlichen Stoffwechsels in dem Grade aufgeklärt, dafs nunmehr auch der zweite Theil der Aufgabe, nämlich der Wiederaufbau dieser Körper aus ihren Bestandtheilen, nicht ohne Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden kann.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche sind in dieser Absicht angestellt worden; sie haben in der That zur Darstellung von Verbindungen geführt, welche durch Eigenschaften und Zusammensetzung ihre nahe Bezie-

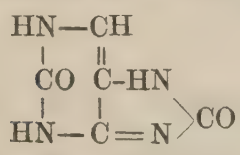
*) Ann. Chem. **26**, 241.

) Ann. Chem. **127, 1 und 199; **130**, 129.

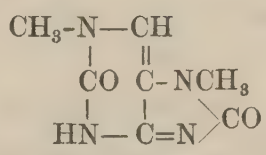
***) Ann. Chem. **215**, 253 sowie Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1776.

hung zu den Körpern der Harnsäurereihe kund geben. Zu den Verbindungen der Harnsäuregruppe, welche im thierischen und pflanzlichen Organismus vorkommen, gehört in erster Linie die Harnsäure selbst, ferner das Guanin, Sarkin und Xanthin, sowie die Methylderivate des letzteren, die beiden durch ihre Wirkungen auf das Nervensystem so wichtigen Alkaloïde Theobromin und Caffeïn.

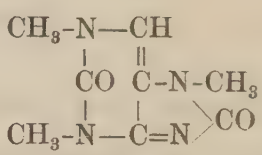
Die letzteren Körper, namentlich das Xanthin und Caffeïn, sind erst in neuester Zeit von E. Fischer*) in einer ihrer Wichtigkeit entsprechend eingehenden Weise untersucht worden und zwar mit so schönem Erfolge, dafs an der Richtigkeit der von Fischer über die Constitution dieser Körper ausgesprochenen Vorstellungen kaum noch gezweifelt werden kann. Diese Ansichten Fischer's finden in den folgenden Formeln ihren Ausdruck.



Xanthin



Theobromin



Caffeïn.

Ueber die Constitution der Harnsäure waren die Ansichten bis in die neueste Zeit getheilt. Kolbe**) fafst die Harnsäure als das Dicyamid der Oxymalonsäure auf und giebt für dieselbe die Formel :

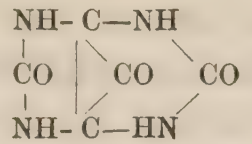
$$C\begin{Bmatrix} H \\ OH \\ COCNHN \end{Bmatrix} COCNHN = C_5H_4N_4O_3.$$

Von den weiter zu erwähnenden Vorstellungen unterscheidet sich diejenige Kolbe's namentlich dadurch, dafs Kolbe in der Harnsäure keine fertig gebildeten Harnstoffreste annimmt, vielmehr die Bildung zweier Molecule Harnstoff aus einem Molecul Harnsäure dadurch erklärt, dafs die beiden Cyamidradicale CNHN unter Wasseraufnahme in Harnstoff übergehen.

*) A. a. O.

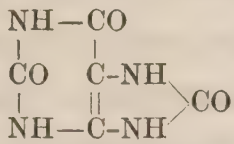
**) Kurzes Lehrbuch d. Chemie 2. Theil, 720.

Fittig*) hat seiner Ansicht über die Structur der Harnsäure durch die Formel :



Ausdruck gegeben.

Medicus**) hat die Formel :



vorgeschlagen, welche auch von E. Fischer auf Grund seiner neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand angenommen worden ist.

Sowohl Fittig, als Medicus und Fischer nehmen hiernach zwei fertig gebildete Harnstoffreste in der Harnsäure an, fassen dieselbe also als Diureïd des Atomcomplexes CO–C=C auf. Im Xanthin und seinen Derivaten sind ebenfalls zwei Harnstoffreste mit dem Radical HC=C–C verbunden.

Die Oxydation der Harnsäure verläuft bekanntlich in zwei wesentlich verschiedenen Richtungen. Bei Anwendung alkalischer Oxydationsmittel entsteht Allantoïn, welches beide Harnstoffreste der Harnsäure enthält. Oxydirt man dagegen in saurer Lösung, so geben sowohl die Harnsäure als auch das Xanthin unter Abspaltung eines Moleculs Harnstoff Alloxan d. i. Mesoxalylharnstoff. Das Alloxan liefert alsdann bei der Einwirkung verschiedener Reagentien eine grofse Anzahl von Monoureïden der zweibasischen Säuren.

Diese Oxydationsproducte der Körper der Harnsäuregruppe und ihre Derivate sind zum Theil synthetisch aus Harnstoff und Säuren der Oxalsäurereihe dargestellt worden. Als Beispiel sei hier nur die Synthese der Barbitursäure ***)

*) Grundrifs d. org. Chem. 10. Aufl. S. 309.

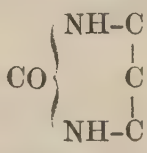
) Ann. Chem. **175, 24.

***) Bull. soc. chim. **31**, 146.

und der Parabansäure *) erwähnt. Um nicht zu diesen Oxydationsproducten, sondern zu sauerstoffärmeren Körpern zu gelangen, mufs man nicht von den zweibasischen Säuren, sondern von minder sauerstoffreichen Verbindungen ausgehen.

Auch in dieser Richtung liegen bereits Versuche vor. So hat man die Oxy- resp. Amidosäuren in Körper, die zur Parabansäuregruppe gehören, übergeführt. Als Beispiel diene die Synthese des Methylhydantoïns **) und des Allantoïns ***). Ferner hat Schiff Verbindungen des Harnstoffs mit Aldehyden, Böttinger solche mit Brenztraubensäure dargestellt u. s. f.

In allen Körpern der Harnsäurereihe ist der Atomcomplex :



enthalten, welcher bei der Oxydation Alloxan liefert. Zur Synthese eines solchen Complexes erscheint der Acetessigäther geeignet, dessen grofse Reactionsfähigkeit überdies einen glatten Verlauf der Reaction erwarten läfst †). In der That gelingt es, aus Harnstoff und Acetessigäther unter Abspaltung von Wasser und Alkohol eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_5H_6N_2O_2$ zu gewinnen, welche ich Methyluracil nennen will, ein Name, der keinerlei Vorstellung über die Constitution Ausdruck geben soll.

In ersten Theil der Abhandlung wird die Darstellung dieses Körpers, sowie eine Reihe von Derivaten desselben beschrieben werden, im zweiten Theil dagegen die Versuche,

---

*) Bull. soc. chim. **18**, 97.

) Huppert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6, 1278.

***) Grimaux, Ann. chim. **11**, 389.

†) E. Fischer und H. Koch (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1799) haben für ähnliche Synthesen das Trimethylendiamin als Ausgangsmaterial gewählt, doch liegen über den Verlauf der Versuche noch keine weiteren Mittheilungen vor.

welche behufs Abspaltung der Methylgruppe und Einführung eines zweiten Harnstoffrestes angestellt wurden.

I. Methyluracil und dessen Derivate. Einwirkung von Harnstoff auf Acetessigäther.

Acetessigäther und Harnstoff vereinigen sich unter Wasseraustritt beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösungen, doch ist die Menge des Productes eine sehr geringe. Durch Erhitzen der Lösungen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° wird die Ausbeute nicht erhöht. Bessere Resultate erhält man, wenn man ohne Zusatz von Alkohol im Oelbad auf 110° erwärmt. Die Ausbeute schwankt zwischen 10 und 20 pC. des Acetessigäthers. Steigt die Temperatur wesentlich höher als 110°, so findet weitergehende Zersetzung statt; das Product ist schmierig, in Wasser völlig löslich und giebt mit Kali erwärmt Ammoniak, während auf Zusatz von stärkeren Säuren Geruch nach Essigsäure auftritt.

Wasserentziehende Mittel, wie Chlorcalcium, Natriumacetat, Chlorzink verschlechtern die Ausbeute.

Am zweckmäfsigsten verfährt man folgendermafsen :

20 g Acetessigäther (1 Mol.) und 10 g Harnstoff (1 Mol.) werden mit etwa 40 cbcm Alkohol, dem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, übergossen und in einem geschlossenen Gefäfs mehrere Tage sich selbst überlassen. Dann wird der Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure entfernt und das Product mit Wasser gewaschen. Letzteres löst den überschüssigen Harnstoff. Abdestilliren des Alkohols ist nicht zulässig, da hierbei Zersetzung des Productes eintritt. Desgleichen darf man die Masse nicht eher mit Wasser behandeln, als bis sie völlig trocken erscheint; man bekommt anderenfalls eine wesentlich geringere Ausbeute. Verfährt man genau, wie angegeben, so ist die Menge des Productes etwa der des angewendeten Acetessigäthers gleich.

Der neue Körper stellt eine aus seideglänzenden verfilzten Nädelchen bestehende Masse dar und schmilzt bei 165 bis 166° nach vorherigem Erweichen. Der Schmelzpunkt wird durch Umkrystallisiren nicht mehr geändert, wie auch die Erscheinung des Weichwerdens vor dem Schmelzen die gleiche bleibt.

In Wasser ist der Körper unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether, welcher ihn beim Verdunsten in schönen Nädelchen hinterläfst. Alkohol nimmt in der Wärme bedeutend mehr auf, als in der Kälte und erweist sich als geeignetes Mittel zum Umkrystallisiren. Die Analyse der aus Alkohol in Nadeln krystallisirten Substanz führt auf die Formel $C_7H_{12}N_2O_3$.

I. 0,1775 g gaben 0,3165 CO_2 und 0,1137 H_2O.

II. 0,2107 g „ 29,5 cbcm N bei 9° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_{12}N_2O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	48,8	48,6	—
H	7,0	7,1	—
N	16,3	—	16,7.

Die Entstehung der Verbindung, welche, wie allerdings erst weiter unten näher erörtert werden kann, als β-Uramidocrotonsäureäther aufzufassen ist, wird durch die Gleichung :

$$C_6H_{10}O_3 + CON_2H_4 = C_7H_{12}O_3N_2 + H_2O$$

ausgedrückt.

Durch Erwärmen mit Salzsäure wird der Aether in Kohlensäure, Alkohol, Aceton und Harnstoff gespalten. Letzterer läfst sich aus der Lösung durch Neutralisiren mit Soda, Eindampfen und Extrahiren des Rückstandes mit Alkohol gewinnen. Die Spaltung verläuft also im Sinne der Gleichung :

$$C_7H_{12}N_2O_3 + 2H_2O = CON_2H_4 + CO(CH_3)_2 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Durch alkoholisches Natron wird der Uramidocrotonsäureäther schon in der Kälte augenblicklich verseift; wässerige Natronlauge bewirkt dieselbe Reaction in der Kälte langsam, beim Erwärmen aber in kürzester Frist.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Aethers mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd, gleichfalls in Alkohol gelöst, so fällt das entstandene Natronsalz momentan als weifser voluminöser Niederschlag aus. Die nämliche Verbindung bildet sich, wenn man den Aether mit concentrirter Natronlauge erwärmt. Der Aether geht hierbei vollständig in Lösung und beim Erkalten krystallisirt das Natronsalz in kugeligen, aus feinen mikroskopischen Nädelchen bestehenden Aggregaten aus; dasselbe ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser, und zwar mit stark alkalischer Reaction, schwieriger in concentrirter Natronlauge.

Bei 100° verliert es allmählich, schneller bei 150° und sehr rasch bei 170° ein Molecul Wasser. Aus den analytischen Daten berechnet sich die Formel $C_5H_7N_2O_3Na$. Die Verseifung ist also verlaufen nach der Gleichung :

$$C_4H_7N_2O\text{-}COOC_2H_5 + NaOH = C_4H_7N_2O\text{-}COONa + C_2H_5OH.$$

I. 0,2205 g gaben 0,2875 CO_2 und 0,0875 H_2O.

II. 0,1837 g „ 0,0777 Na_2SO_4.

III. 0,2286 g verloren bei 180° 0,0239 H_2O und gaben 0,0950 Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_5H_7N_2O_3Na$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	36,1	35,6	—	—
H	4,2	4,4	—	—
Na	13,9	—	13,7	13,5
H_2O	10,9	—	—	10,5

Das bei 180° getrocknete Salz ist nach der Formel $C_5H_5N_2O_2Na$ zusammengesetzt, bildet sich also im Sinne der Gleichung :

$$C_4H_7N_2O\text{–}COONa = C_5H_5N_2O_2Na + H_2O.$$

I. 0,2326 g gaben 0,1091 Na_2SO_4.

II. 0,2445 g „ 0,1135 „

III. 0,2408 g „ 0,1135 „

	Berechnet für $C_5H_5N_2O_2Na$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Na	15,5	15,2	15,0	15,3

Methyluracil, $C_5H_6N_2O_2$.

Durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, wird das Natronsalz leicht zerlegt, und zwar nicht unter Bildung der zu erwartenden β-Uramidocrotonsäure, sondern eines um 1 Mol. Wasser ärmeren Körpers, welchem ich den Namen *Methyluracil* beilege. In kaltem Wasser ist derselbe schwer löslich, leichter in heifsem, aus welchem er in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. Aus Alkohol, in dem er gleichfalls wenig löslich ist, krystallisirt er in Nädelchen. Aether nimmt ihn fast gar nicht auf. Bei 270 bis 280° zersetzt er sich allmählich unter Braunfärbung, ohne zu schmelzen. Die Analyse liefert Zahlen, welche der Formel $C_5H_6N_2O_2$ entsprechen. Der Körper ist also nach der Gleichung :

$$C_5H_7N_2O_3Na + HCl = C_5H_6N_2O_2 + NaCl + H_2O$$

gebildet.

I. 0,1913 g gaben 0,3322 CO_2 und 0,0850 H_2O.

II. 0,1680 g „ 31,8 cbcm N bei 12° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_6N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	47,6	47,4	—
H	4,8	4,9	—
N	22,2	—	21,9

In Natron- und Kalilauge löst sich das Methyluracil leicht auf, unter Bildung von Salzen, welche mit den durch Verseifung des Uramidocrotonsäureäthers entstehenden identisch sind : $C_5H_6N_2O_2 + NaOH = C_5H_7N_2O_3Na$. Man löst am besten in wenig concentrirter Alkalilauge; das beim Erkalten auskrystallisirende Salz wird durch Waschen mit Alkohol gereinigt.

I. 0,2711 g verloren bei 180° 0,0290 H_2O und gaben 0,1161 Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_5H_7N_2O_3Na$	Gefunden
Na	13,9	13,9
H_2O	10,8	10,7

Das Kalisalz, welches ebenfalls langsam bei 100°, schnell bei 180° ein Molecul Wasser verliert, gab folgende Zahlen :

0,2717 g verloren bei 180° 0,0262 H_2O und gaben 0,1253 K_2SO_4.

	Berechnet für $C_5H_7N_2O_3K$	Gefunden
H_2O	9,9	9,6
K	21,4	20,7

In Ammoniak löst sich das Methyluracil zwar leicht auf, beim Verdunsten der Lösung giebt es aber alles Ammoniak wieder ab.

In den Salzlösungen der alkalischen Erden und der Schwermetalle erzeugt das Natronsalz amorphe Fällungen. Dieselben scheinen die Salze des Methyluracils darzustellen, werden aber durch viel Wasser vollkommen zersetzt, so dafs beim Auswaschen schliefslich die reinen Oxydhydrate zurückbleiben. So enthielt der in einer Chlorcalciumlösung erzeugte Niederschlag 54,6 pC. Ca, während sich für Calciumhydroxyd 54,1 berechnen.

Die in einer Kupfervitriollösung hervorgebrachte Fällung wurde abfiltrirt und ohne vorheriges Auswaschen abgepreſst und analysirt. Es wurden 33,6 pC. Cu gefunden, während die Formel $Cu(C_5H_7N_2O_3)_2 + 1^1/_2\, Cu(OH)_2$ 32 pC. verlangt.

Beim Auswaschen ging das Salz in reines Kupferoxydhydrat über. Gefunden wurden 65,2 pC. Cu, während Kupferoxydhydrat 65,1 pC. enthält. Sehr charakteristisch ist das Silbersalz; versetzt man nämlich eine selbst verdünnte Lösung des Natronsalzes mit Silbernitrat, so gesteht die ganze Lösung zu einer festen durchsichtigen Gelatine, die beim Kochen zwar flüssiger wird, beim Erkalten jedoch den früheren Zustand wieder annimmt. Bei 100° trocknet die ganze Masse zu einem weifsen Pulver ein, welches auf Zusatz von Wasser die Gelatine regenerirt.

Wenn es sich darum handelt, das Methyluracil als Ausgangsmaterial für weitere Versuche zu gewinnen, so ist es

nicht nöthig, den intermediär entstehenden Uramidocrotonsäureäther rein darzustellen. Man läfst am besten 20 g Acetessigäther mit 10 g Harnstoff und 40 cbcm Alkohol, dem man 4 bis 5 Tropfen starke Salzsäure zugefügt hat, einige Tage in einem verschlossenen Gefäfs stehen und alsdann den Alkohol in einem flachen Gefäfse im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, bis die Masse völlig trocken erscheint, wozu bei den angegebenen Mengenverhältnissen etwa drei Tage nöthig sind. Dann trägt man den Aether in eine heifse Lösung von 10 g Kalihydrat in etwa 150 cbcm Wasser ein und säuert, nachdem alles in Lösung gegangen, mit Salzsäure an. Beim Erkalten krystallisirt das Methyluracil in einer Menge von 12 bis 14 g aus und ist nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser für weitere Verwendung hinreichend rein. Verarbeitung der Mutterlaugen ist nicht lohnend.

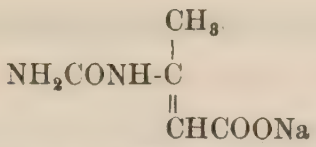
Constitution des Methyluracils.

Die Entstehung des Methyluracils erklärt sich folgendermafsen. Zunächst vereinigen sich Harnstoff und Acetessigäther zu β-Uramidocrotonsäureäther, indem ein Wasserstoffatom eines Amids des Harnstoffs mit einem Wasserstoffatom des Methylens und dem Carbonylsauerstoff des Acetessigäthers als Wasser austreten. Der Acetessigäther reagirt also auch in diesem Fall wie ein hydroxylhaltiger Körper *) :

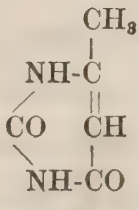
$$CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\|\\C(OH)\\\|\\CH\text{-}COOC_2H_5\end{matrix} = NH_2CONH\text{-}\begin{matrix}CH_3\\|\\C\\\|\\CH\text{-}COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Das durch Verseifung erhaltene Natronsalz bekommt alsdann die Formel :

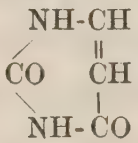
*) Vergleiche hierzu die eingehende Erörterung von A. Hantzsch (Ann. Chem. **222**, 40 ff.).



und das daraus durch Säuren freigemachte zweite Condensationsproduct die Formel :



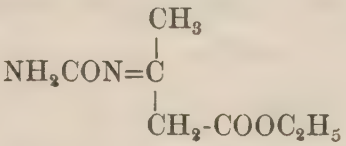
Dasselbe stellt sich sonach als Methylderivat der Verbindung :

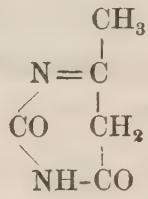


welche ich willkürlich mit dem Namen Uracil belege, dar.

Ueber den Verlauf der Condensation kann man sich noch verschiedene andere Vorstellungen machen.

Erstens könnten zwei Wasserstoffatome einer Amidgruppe des Harnstoffs mit dem Carbonylsauerstoff des Acetessigäthers als Wasser austreten und demgemäfs die Condensationsproducte folgende Constitution besitzen :

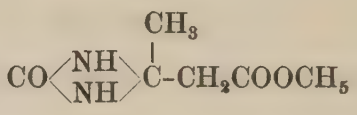
I. 

II. 

Dieser Auffassung widerspricht aber einmal, dafs im Methyluracil nur ein Wasserstoffatom durch Brom substituirbar ist, während sich in einem Derivate des Acetessigäthers, welches das Methylen intact enthält, gerade wie im Acetessigäther selbst, zwei Wasserstoffatome müfsten durch Halogene ersetzen lassen. Weiter läfst sich das Methyluracil durch glatte Reactionen in Alloxan überführen, einen Körper, in welchem mit Sicherheit zwei Imidgruppen anzunehmen sind.

Zweitens könnte je ein Wasserstoffatom beider Amidgruppen des Harnstoffs mit dem Carbonylsauerstoff des Acet-

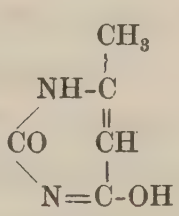
essigäthers austreten, so dafs das erste Condensationsproduct die Formel :



erhielte.

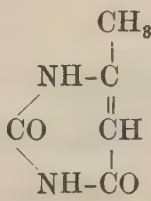
Auf Grund dieser Vorstellung würde aber wiederum die Entstehung des Alloxans unerklärt bleiben. Somit sind die beiden zuletzt angegebenen Formeln ausgeschlossen.

Schliefslich ist es noch möglich, dafs freilich die zunächst erfolgende Condensation in der angegebenen Weise stattfindet, dafs aber bei dem Austritt des zweiten Moleculs Wasser nicht Lactam-, sondern Lactimbindung eintritt, so dafs dem Methyluracil die Formel :



zukommen würde.

Man kann weder für noch gegen diese Auffassung einen directen Beweis führen; jedenfalls aber mufs man die Form als eine labile ansehen, welche leicht in die beständigere :

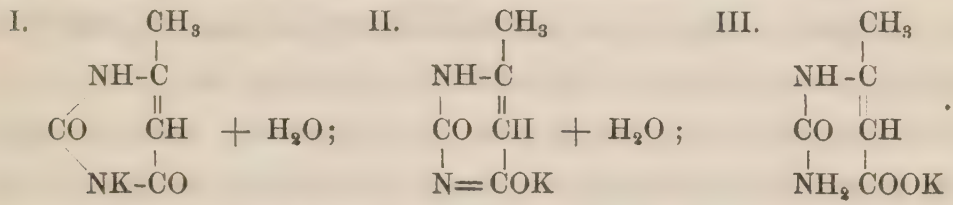


übergeht, aus welcher allein sich die Entstehung des Alloxans erklären läfst.

Bedenkt man endlich, dafs, wie weiter unten gezeigt werden wird, das Methyluracil die Elemente der unterbromigen und unterjodigen Säure sowie auch Wasserstoff zu binden vermag, eine Thatsache, welche durch die Annahme einer ungesättigten Kohlenstoffgruppe ungezwungene Erklärung findet, so wird man nicht Anstand nehmen, die zuerst ausgesprochene

Vorstellung über die Constitution der fraglichen Verbindungen zu adoptiren *).

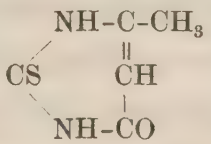
Ueber die Bildung der Salze des Methyluracils kann man sich verschiedene Vorstellungen machen. Entweder nimmt man in denselben ein Molecul Krystallwasser an, oder die Lösung der Lactambindung unter Regenerirung des Carboxyls wie die folgenden Structurformeln veranschaulichen :



Für die Annahme einer der beiden ersten Formeln spricht namentlich der Umstand, dafs die Salze schon durch Kohlensäure zersetzt werden; doch dürfen wir bei der Erwägung dieses Grundes nicht übersehen, dafs unter gewissen Umständen selbst die Salze stärkerer Säuren durch Kohlensäure zerlegt werden.

---

*) Nencki und Sieber (Journ. f. prakt. Chem. N. F. **25**, 72) haben aus Acetessigäther und Sulfoharnstoff eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_5H_6N_2SO$ erhalten, welche sie als den Sulfoharnstoff der Methylacetylencarbonsäure auffassen. Da sich dieser Körper vom Methyluracil nur dadurch unterscheidet, dafs in dem letzteren ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, da er ferner in seinen Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit dem Methyluracil zeigt und da endlich seine Entstehung eine durchaus analoge ist, so dürfte er wohl als das dem Methyluracil entsprechende Derivat des Sulfoharnstoffs anzusprechen sein. Der Körper würde demnach die durch die Formel :



angedeutete Constitution besitzen. Die Thatsache, dafs in der Verbindung zwei Atome Wasserstoff durch Silber ersetzt werden können, erklärt sich auf Grund dieser Auffassung jedenfalls leichter, als wenn man mit den Entdeckern die Formel $CH_3\text{-}C{=}C\text{-}CO\text{-}SC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ annimmt. Mit der genaueren Untersuchung des Körpers bin ich beschäftigt.

Aus der alkoholischen Lösung des Natriumacetats wird bekanntlich durch Kohlensäure Natriumcarbonat gefällt. In unserem Fall wirken dieselben Cohäsionsverhältnisse, welche jedenfalls bei der Zersetzung des Natriumacetats eine Rolle spielen, denn auch hier entsteht ein schwerlösliches Product : Methyluracil.

Weiter gelingt es nicht, aus den Salzen durch Einwirkung von Jodäthyl den Uramidocrotonsäureäther zu regeneriren, aus welchem sie durch Verseifung entstanden sind.

Zum Dritten ist noch kein Fall bekannt, dafs aus dem Salz einer Amidocarbonsäure durch Wasserabspaltung, welche überdies bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur vor sich geht, das Salz einer Lactam- oder Lactimverbindung entstanden wäre. Ueber diese letztere Schwierigkeit kommt man übrigens auch bei Annahme einer der zuerst gegebenen Formeln nicht hinweg; denn bei der Verseifung des ursprünglichen Aethers entstehen doch jedenfalls intermediär die Salze der Uramidocrotonsäure. Da diese Salze aber mit denen des Methyluracils identisch sind, so müssen wir hier in jedem Fall eine spontane Umlagerung annehmen.

Die durch die Formel III. ausgedrückte Auffassung bietet an sich nichts Ungewöhnliches, wenn man die Entstehung der Salze der Oxysäuren aus den Lactonen und die Bildung von Salzen der Amidosäuren aus den Lactamen (z. B. von isatinsaurem Kali aus Isatin) berücksichtigt. Auch der Uebergang von Parabansäure und Alloxan in oxalursaure resp. alloxansaure Salze ist als nähere Analogie anzuführen.

Für diese Vorstellung läfst sich geltend machen, dafs die beiden ersten Formeln es unerklärt lassen, weshalb sowohl das Kalium- und Natriumsalz als auch das Kaliumsalz eines später zu beschreibenden Nitroderivats, für dessen Salze alles hier Gesagte ebenfalls gilt, gerade mit einem Molecul Wasser krystallisiren sollten. Ferner hält das Baryumsalz der er-

wähnten Nitroverbindung das als Krystallwasser anzusehende Molecul Wasser selbst bei 230° noch fest.

Nach dem Gesagten mufs es vorläufig noch unentschieden bleiben, welcher Vorstellung der Vorzug zu geben sei, doch scheint mir die zuletzt angeführte die wahrscheinlichere.

Ich kehre nunmehr zu der Beschreibung der Versuche zurück.

Um einen Einblick in den Verlauf der Condensation von Harnstoff und Acetessigäther zu gewinnen, habe ich auch Aceton und substituirte Acetessigäther, sowie substituirte Harnstoffe zur Reaction gebracht. Obgleich die Versuche zur Lösung der Frage nicht beigetragen haben, sei eine kurze Beschreibung derselben hier eingeschaltet.

Aceton vereinigt sich mit Harnstoff zu einer in Alkohol schwer löslichen, sehr unbeständigen Verbindung, welche beim Erwärmen mit Alkohol oder Wasser in ihre Componenten gespalten wird, ja schon beim Stehen an feuchter Luft Aceton abgiebt.

Phenylharnstoff und Diphenylharnstoff verbinden sich weder beim Erwärmen noch beim Stehen in alkoholischer Lösung mit Acetessigäther.

Unsymmetrischer Dimethylharnstoff (Schmelzpunkt 182°) und Acetessigäther unter Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure in alkoholischer Lösung zusammengebracht, schienen anfänglich nicht zu reagiren. Erst nachdem die Masse nach Verdunsten des Alkohols drei Monate über Schwefelsäure gestanden hatte, war ein in Wasser schwer lösliches Product gebildet, welches die gröfste Aehnlichkeit mit dem Uramidocrotonsäureäther besafs. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag blieb zufällig einen Tag lang mit dem verdünnten Alkohol bedeckt und zerfiel dabei vollständig in seine Componenten. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, den Körper wieder zu erhalten.

Methylacetessigäther und Dimethylacetessigäther, sowie Dichloracetessigäther vereinigen sich nicht mit Harnstoff. Anders der Monochloracetessigäther.

13 g Monochloracetessigäther und 5 g Harnstoff wurden in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und sich selbst überlassen. Nach 5 monatlichem Stehen hatte sich etwa 1 g krystallisirter Substanz abgesetzt. Die Krystalle wurden mit Wasser, in dem sie unlöslich sind, gewaschen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. In letzterem Lösungsmittel ist der Körper ziemlich schwer löslich und scheidet sich daraus bei langsamem Verdunsten in rhombischen Tafeln ab, die in eigenthümlicher Weise verwachsen sind, indem je zwei oder drei einander unter einem Winkel von etwa 60° durchsetzen. Aether löst die Substanz leichter als Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 218°. Die Verbindung ist chlorfrei.

I. 0,1870 g gaben 0,3354 CO_2 und 0,1000 H_2O.

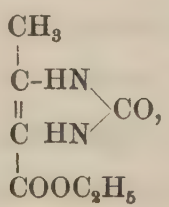
II. 0,1881 g „ 27,5 cbcm Stickstoff bei 18° und 756 mm Druck.

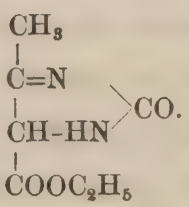
	Berechnet für $C_7H_{10}N_2O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	49,4	48,9	—
H	5,9	5,9	—
N	16,5	—	16,8.

Die Vereinigung hat also unter Austritt von Wasser und Salzsäure stattgefunden nach der Gleichung :

$$C_6H_9ClO_3 + CON_2H_4 = C_7H_{10}N_2O_3 + H_2O + HCl.$$

Dem Product dürfte eine der folgenden Structurformeln zukommen :

I.


II.


Da bei der Condensation von Harnstoff und Acetessigäther der letztere wie ein Hydroxylderivat reagirt, so

habe ich auch die Aether einiger anderen Oxysäuren mit Harnstoff zu vereinigen gesucht. Aber sowohl Milchsäureäther wie Salicylsäureäther lieferten ein negatives Resultat.

Brommethyluracil, $C_5H_5BrN_2O_2$.

Brom wirkt schon in der Kälte heftig auf Methyluracil ein. Man übergiefst die Substanz mit überschüssigem Brom und erwärmt das unter Bromwasserstoffentwickelung entstehende rothgelbe Pulver auf dem Wasserbad, bis das überschüssige Brom verdunstet ist. Man erhält so ein völlig weifses Pulver, welches, in siedendem Wasser schwer löslich, daraus beim Erkalten krystallinisch ausfällt. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche, statt welcher sehr häufig, wohl durch Zwillingsbildung veranlafst, ein sehr charakteristischer schwalbenschwanzartiger Einschnitt auftritt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt etwa 90 pC. der theoretischen.

Aus Alkohol, in welchem der Körper sehr schwer löslich ist, krystallisirt er in mikroskopischen Prismen. Aether nimmt ihn ebenfalls nur in äufserst geringer Menge auf und hinterläfst ihn beim Verdunsten als ein Aggregat feiner Nädelchen.

Ueber 230° erhitzt zersetzt sich die Substanz allmählich ohne zu schmelzen. In Alkalien löst sie sich und durch Säuren wird sie unverändert gefällt. Die Analyse zeigt, dafs ein Atom Wasserstoff des Methyluracils durch Brom ersetzt ist.

I. 0,2006 g gaben 0,2145 CO_2 und 0,0500 H_2O.

II. 0,2071 g „ 0,1878 AgBr.

	Berechnet für $C_5H_5Br.N_2O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	29,3	29,2	—
H	2,4	2,8	—
Br	39,0	—	38,6.

Das Brom erweist sich als sehr fest gebunden; beim

Kochen mit Silbernitrat entsteht weder in saurer noch in alkalischer Flüssigkeit Bromsilber.

Dibromoxymethyluracil, $C_5H_6Br_2N_2O_3$.

Interessant ist das Verhalten des eben beschriebenen Körpers gegen Brom bei Gegenwart von Wasser. Derselbe verbindet sich hierbei mit den Elementen der unterbromigen Säure unter Bildung von Dibromoxymethyluracil. Die nämliche Verbindung entsteht auch, wenn man Methyluracil mit Brom und Wasser in der Kälte behandelt.

Man suspendirt das Methyluracil in Wasser und fügt allmählich unter beständigem Umrühren Brom hinzu. Anfangs verschwindet das Brom in dem Mafs, als es sich im Wasser auflöst. Später wird das Wasser gelb und entfärbt sich erst nach einigem Stehen. Man setzt nun noch so lange Brom zu, bis die rothe Farbe auch nach längerem Stehen nicht mehr verschwindet. Das Product stellt ein weifses Pulver dar, welches in Wasser schwer, obgleich wesentlich leichter als das Brommethyluracil löslich ist. Aus siedendem Wasser erhält man es in glänzenden kubischen Kryställchen. In Alkohol und Aether ist es ebenfalls nur wenig löslich und krystallisirt aus ersterem in baumförmig gruppirten Nädelchen. Im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt es sich über 230° ohne zu schmelzen; doch tritt bei andauerndem Erhitzen bereits bei 150° Braunfärbung ein. Die Analyse läfst die Verbindung als Dibromoxymethyluracil erkennen. Ihre Entstehung aus dem Methyluracil einerseits und Brommethyluracil andererseits findet in folgenden Formeln ihren Ausdruck :

a) $C_5H_6N_2O_2 + 2\,Br_2 + H_2O = C_5H_6Br_2N_2O_3 + 2\,HBr.$

b) $C_5H_5BrN_2O_2 + Br_2 + H_2O = C_5H_6Br_2N_2O_3 + HBr.$

I. 0,2452 g gaben 0,1780 CO_2 und 0,0470 H_2O.
II. 0,2090 g „ 0,1538 „ „ 0,0464 „
III. 0,2063 g „ 0,2580 AgBr.

IV. 0,1820 g gaben 0,2260 AgBr.
V. 0,1878 g „ 0,2329 „
VI. 0,1910 g „ 0,2375 „
VII. 0,2340 g „ 18,5 cbcm N bei 12° und 761 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_6Br_2N_2O_3$	Gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	19,9	19,8	20,1	—	—	—	—	—
H	2,0	2,1	2,5	—	—	—	—	—
Br	53,0	—	—	53,2	52,8	52,8	52,9	—
N	9,3	—	—	—	—	—	—	9,5.

Analyse VI ist mit aus Brommethyluracil dargestellter Substanz ausgeführt.

Alkalien und Ammoniak lösen den Körper leicht, unter vollständiger Elimination des Broms. Dieselbe Spaltung bewirken auch Silberoxyd, Bleicarbonat und Barytwasser. Neben Brommetall entsteht dabei das Salz einer neuen Säure, die noch nicht in analysirbarem Zustand gewonnen werden konnte. Sie hinterbleibt nach Entfernung des betreffenden Metalls durch Schwefelwasserstoff resp. Schwefelsäure und Eindampfen als stark saurer, nicht krystallisirender Syrup.

Wenn man die Bromirung des Methyluracils unterbricht, sobald das Wasser sich eben gelb zu färben beginnt, so erhält man ein intermediäres Product, welches aus Wasser, in dem es sich schwierig löst, in mikroskopischen sechsseitigen Täfelchen krystallisirt. Bei häufigem Umkrystallisiren gehen dieselben allmählich in die für das Brommethyluracil charakteristischen Krystalle über. Silbernitrat spaltet aus der Verbindung kein Brom ab. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen liegen zwischen den für Brommethyluracil und den für einen um ein Molecul Wasser reicheren Körper berechneten. Wahrscheinlich entsteht also zunächst ein Körper von der Formel $C_5H_7BrN_2O_3$, der allmählich unter Wasserverlust in Brommethyluracil übergeht.

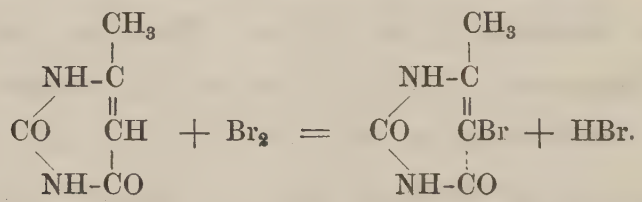
I. 0,2157 g gaben 0,2230 CO_2 und 0,0585 H_2O.

II. 0,1875 g gaben 0,1878 CO_2 und 0,0488 H_2O.
III. 0,2050 g „ 0,2163 „ „ 0,0483 „
IV. 0,1843 g „ 0,1541 AgBr.

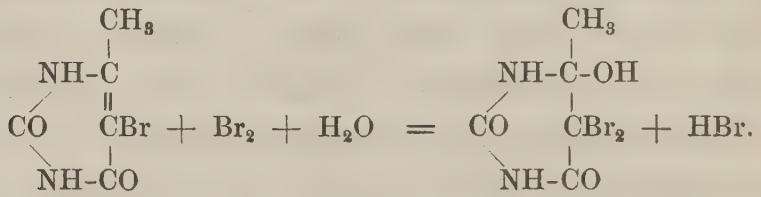
	Berechnet für $C_5H_7BrN_2O_3$	Gefunden				Berechnet für $C_5H_5BrN_2O_2$
		I.	II.	III.	IV.	
C	26,9	28,2	27,3	28,8	—	29,3
H	3,1	3,0	2,9	2,6	—	2,4
Br	35,9	—	—	—	35,6	39,0.

In Alkalien löst sich die Verbindung leicht auf und durch Säuren wird sie wieder gefällt.

Die Entstehung des Brommethyluracils bei der Einwirkung von trockenem Brom beruht ohne Zweifel auf Ersetzung des Wasserstoffatoms der Methingruppe durch Brom :



Aus diesem Körper bildet sich bei der Einwirkung von Bromwasser das Dibromoxymethyluracil durch Anlagerung der Elemente der unterbromigen Säure an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome :



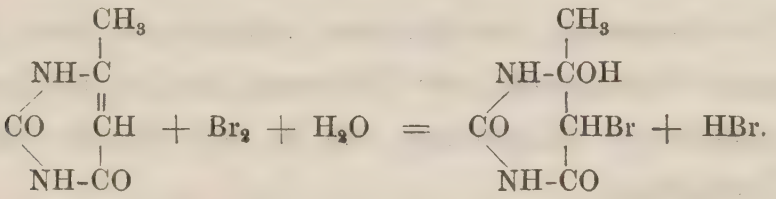
Diese Anlagerung von Brom und Hydroxyl erscheint nicht auffallend, wenn man bedenkt, dafs das Brom, allerdings in alkalischer Lösung, die Orthonitrozimmtsäure *) in Bromnitrophenylmilchsäure überzuführen vermag.

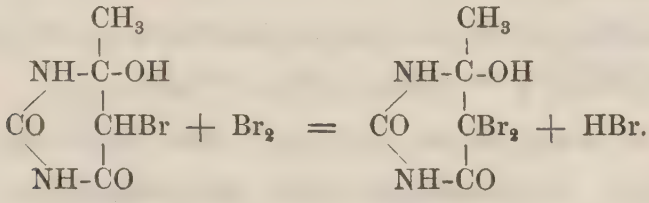
Die so leicht eintretende Zersetzung des Dibromoxymethyluracils durch Alkalien, im Gegensatz zu der Beständigkeit des Brommethyluracils, erklärt sich durch die Häufung

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 219.

electronegativer Radicale. Immerhin bleibt es auffällig, dafs dabei nicht unter Abspaltung der Elemente der unterbromigen Säure das sehr beständige Brommethyluracil regenerirt wird.

Ob bei der Bildung des Dibromoxymethyluracils aus Methyluracil und Bromwasser zuerst Anlagerung von unterbromiger Säure und dann Substitution erfolgt oder umgekehrt, läfst sich vor der Hand nicht sicher erweisen, da die Zusammensetzung des intermediären Products nicht genau ermittelt werden konnte. Da jedoch die Analysen annähernd auf die Zusammensetzung $C_5H_7BrN_2O_3$ stimmen, so ist es wahrscheinlich, dafs die Reaction in dem zuerst angedeuteten Sinn verläuft und durch folgende Formeln ausgedrückt wird :

I.


II.


Für *diese Auffassung* spricht auch das Verhalten des Methyluracils gegen Jod. Man erhält bei der Einwirkung von Jod ein dem intermediären Bromderivat entsprechendes Product, von dem zwei Molecule sich unter Wasseraustritt vereinigen, während das Bromderivat leicht durch Wasserabspaltung innerhalb eines Moleculs in Brommethyluracil übergeht.

Verbindung $C_{10}H_{12}J_2N_4O_5$.

Man löst Methyluracil in Kalilauge und fügt Jod hinzu. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fällt ein goldgelber Niederschlag aus, der aus heifsem Wasser in glänzenden lanzettförmigen Nadeln krystallisirt. In Wasser ist er schwer löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Er zersetzt sich beim

Erhitzen auf 180° ohne zu schmelzen. Aus seiner Lösung in Alkalien wird er durch Säuren unverändert gefällt. Beim Kochen mit Silbernitrat spaltet er kein Jod ab.

I. 0,1970 g gaben 0,1660 CO_2 und 0,0436 H_2O.
II. 0,2032 g „ 0,1703 „ „ 0,0450 „
III. 0,1916 g „ 0,1717 AgJ.
IV. 0,2120 g „ 20,8 cbcm N bei 25° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}J_2N_4O_5$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	23,0	23,0	22,9	—	—
H	2,3	2,5	2,5	—	—
J	48,7	—	—	48,4	—
N	10,7	—	—	—	10,8.

Die Entstehung des Körpers erklärt sich durch zunächst erfolgende Anlagerung der Elemente der unterjodigen Säure und nachherige Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. der Verbindung.

I. $C_5H_6N_2O_2 + J_2 + H_2O = C_5H_7JN_2O_3 + HJ$.
II. $2\,C_5H_7JN_2O_3 = C_{10}H_{12}J_2N_2O_5 + H_2O$.

Es sei hier daran erinnert, dafs auch bei den ähnlich constituirten Verbindungen der Alloxangruppe eine solche Vereinigung zweier Molecule unter Austritt eines Moleculs Wasser mehrfach beobachtet ist; z. B. beim Alloxantin und der Hydurilsäure.

Einwirkung von Jodmethyl auf Methyluracil.

Um über die Constitution der Salze des Methyluracils einigen Aufschlufs zu erhalten, versuchte ich das Kalisalz durch Jodäthyl in den Uramidocrotonsäureäther überzuführen. Jodäthyl wirkt erst bei 140° ein, doch entsteht keine Spur von dem erwarteten Aether.

Etwas eingehender wurde die Einwirkung von Jodmethyl untersucht. Das Kalisalz wurde mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden auf 140° erhitzt. Der Röhreninhalt hatte sich

durch freigewordenes Jod braun gefärbt. Druck war nicht vorhanden. Nach Entfernung des Jodmethyls wurde der Rückstand in Wasser gelöst, das freie Jod durch Natriumcarbonat gebunden und die Lösung zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde alsdann im Drechsel'schen Apparat mit Chloroform extrahirt, wobei zwei oder vielleicht drei Verbindungen in Lösung gingen, welche sich durch verschiedene Löslichkeit in Chloroform unterscheiden. Die am leichtesten lösliche stellt ein Trimethyluracil dar, die schwer lösliche ein Dihydrür des Methyluracils. Möglicherweise ist aufserdem noch ein Dimethylderivat entstanden.

Die leicht lösliche Verbindung wurde mehrmals mit wenig Chloroform aufgenommen, das Ungelöste abfiltrirt und nach Verdunsten des Chloroforms das Verfahren wiederholt. Es gelingt auf diese Weise indefs nicht, den Körper völlig rein zu erhalten. Derselbe löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Jodmethyl und Wasser, merkwürdigerweise dagegen nicht in Aether. Er krystallisirt in Nädelchen, welche bei 103° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren.

0,1973 g gaben 0,3860 CO_2 und 0,1138 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C	54,5	53,4
H	6,5	6,4.

Dafs Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu niedrig befunden wurden, erklärt sich dadurch, dafs das Product noch etwas von dem oben erwähnten Dihydrür oder auch von einem gleichzeitig entstandenen dimethylirten Uracil enthielt.

Das Methyluracildihydrür erhält man leicht rein durch Umkrystallisiren der in Chloroform schwerer löslichen Antheile des Products aus absolutem Alkohol, in welchem Lösungsmittel es sich ziemlich schwierig auflöst. So lange der Körper noch durch das Trimethylderivat verunreinigt ist, setzt er sich in blumenkohlartigen Massen ab, ganz rein krystallisirt er in

grofsen, stark glasglänzenden Blättchen. In Wasser ist der Körper ziemlich leicht löslich, ganz unlöslich aber in Aether.

I. 0,1751 g gaben 0,3022 CO_2 und 0,0905 H_2O.

II. 0,2010 g „ 0,3443 „ „ 0,1063 „

	Berechnet für $C_5H_8N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	46,9	47,0	46,7
H	6,2	5,7	5,9.

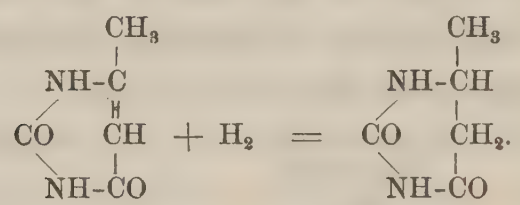
Der Schmelzpunkt liegt bei 219°.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf das Kalisalz des Methyluracils verläuft also in dem Sinn, dafs nicht nur das Kalium, sondern auch ein Wasserstoffatom durch Methyl substituirt wird. Die entstandene Jodwasserstoffsäure reducirt alsdann einen weiteren Theil des Methyluracils zu dem Dihydrür.

I. $C_5H_7KN_2O_3 + 2\,CH_3J = C_5H_4(CH_3)_2N_2O_2 + KJ + HJ + H_2O$.

II. $C_5H_7N_2O_3K + 3\,HJ = C_5H_8N_2O_2 + KJ + J_2 + H_2O$.

Die beiden Wasserstoffatome lagern sich ohne Zweifel an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome an:



Durch Bromwasser wird das Dihydrür zunächst wieder zu Methyluracil oxydirt, welches dann weiter in Dibromoxymethyluracil übergeht:

$C_5H_8N_2O_2 + 3\,Br_2 + H_2O = C_5H_6Br_2N_2O_3 + 4\,HBr$.

0,28 g des Dihydrürs gaben als erste Krystallisation 0,47 g des Bromderivats, während die Theorie 0,64 g verlangt. In den Mutterlaugen fanden sich noch weitere Mengen.

Concentrirten Säuren gegenüber ist das Methyluracil sehr beständig. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf und beim Verdünnen mit Wasser fällt es unverändert wieder aus. Concentrirte Salzsäure ist selbst bei 150° fast ohne

Wirkung. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° erscheint die Masse geschwärzt, riecht nach Kohlenwasserstoffen und enthält etwas Salmiak; der weitaus gröfste Theil aber besteht aus unangegriffenem Methyluracil.

Einer Substitution durch Acetyl ist das Methyluracil nicht zugänglich; durch Kochen mit Acetylchlorid wird es nicht verändert. Essigsäureanhydrid wirkt bei 150° gar nicht ein; bei 200° tritt geringe Braunfärbung ein, doch gewinnt man auch hier fast das ganze Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Ebenso wenig gelingt es, aufser dem erwähnten Dihydrür ein Reductionsproduct zu erhalten. Zink und Salzsäure sind ohne jede Wirkung. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser entsteht das Natriumsalz des Methyluracils, aus welchem durch Säuren das letztere unverändert gefällt wird.

Bei der Destillation mit Zinkstaub tritt fast völlige Verkohlung ein. Daneben bilden sich geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen und ein wenig basisches Destillat, welches neben Ammoniakgeruch auch den der Pyridinbasen erkennen läfst.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Methyluracil.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht angestellt, den Sauerstoff des Methyluracils durch Chlor und womöglich das letztere durch Wasserstoff zu ersetzen, um auf diese Weise zu einer Base zu gelangen, welche sich vom Picolin durch den Gehalt von Stickstoff an Stelle einer Methingruppe unterscheiden würde.

Wenn man Methyluracil mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphorylchlorid einige Stunden auf 125° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, so färbt sich der Röhreninhalt braun und beim Oeffnen entweicht viel Salzsäure. Die Masse wird im Oelbad bei 150° vom gröfsten Theil des Phosphorylchlorids befreit, der Rückstand mit Wasser versetzt und der

Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Mit den letzteren geht ein fast farbloses Oel über. Dasselbe wird mit Aether aufgenommen, das wässerige Destillat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt. Das Oel hinterbleibt hinreichend rein für die Analyse, aus deren Ergebnissen sich die Formel $C_5H_3N_2Cl_3$ berechnet.

I. 0,2270 g gaben 0,2531 CO_2 und 0,0347 H_2O.

II. 0,2497 g „ 0,5404 AgCl.

	Berechnet für $C_5H_3N_2Cl_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	30,4	30,4	—
H	1,5	1,7	—
Cl	53,9	—	53,5.

Das Chlorid stellt ein gelbliches Oel dar von äufserst unangenehmem, lange haftenden, dem des Thialdins ähnlichen Geruch. Es siedet bei 245 bis 247° unter ziemlich bedeutender Zersetzung. Sein specifisches Gewicht ist gleich 1,6273 bei 21,8° gegen Wasser von 22,6°. Es erstarrt auch in einer Kältemischung nicht. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Weder concentrirte Salzsäure noch Kalilauge nehmen es auf; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich und wird durch Wasser wieder ausgefällt.

Die Entstehung des Chlorids wird durch die Gleichung:

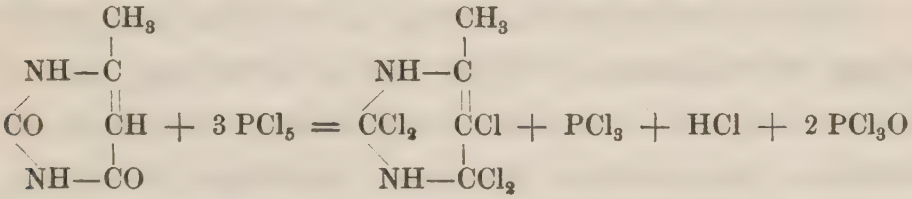
$$C_5H_6N_2O_2 + 3\,PCl_5 = C_5H_3Cl_3N_2 + 2\,PCl_3O + PCl_3 + 3\,HCl$$

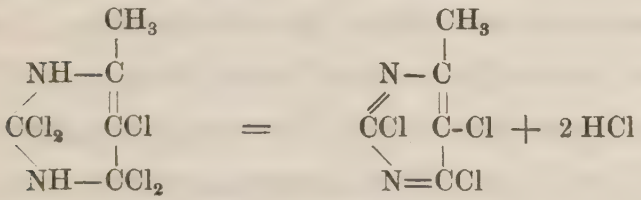
ausgedrückt.

In der That gewinnt man bei Anwendung von nur einem Molecul Chlorphosphor auf 1 Mol. Methyluracil bedeutende Mengen des letzteren zurück. Doch lassen die Ausbeuten auch bei Anwendung von 3 Mol. Chlorphosphor zu wünschen übrig. Am besten erhitzt man je 5 g Methyluracil mit 20 g Phosphorpentachlorid und 40 g Phosphorylchlorid 10 Stunden auf 120 bis 130°. Man erhält alsdann durchschnittlich etwas

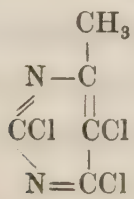
mehr als 3 g des Chlorids, während die Theorie eine Ausbeute von 7,9 g erwarten läfst.

Ueber den Verlauf der Reaction kann man sich folgende Vorstellung machen. Zunächst werden die beiden Sauerstoffatome unter Bildung von Phosphorylchlorid durch je zwei Chloratome ersetzt. Der Wasserstoff der Methingruppe wird ferner, wahrscheinlich unter Bildung von Phosphortrichlorid, durch Chlor substituirt. Alsdann spaltet sich aus je einem der beiden Paare für den Sauerstoff eingetretener Chloratome ein solches mit dem Wasserstoff der Imidgruppen verbunden als Salzsäure ab. Der letztere Vorgang findet sein Analogon in der von Wallach beobachteten Umwandlung der Säureamide in Imidchloride und der von E. Fischer*) studirten Entstehung von Dichloroxymethylpurin aus Monomethylharnsäure.

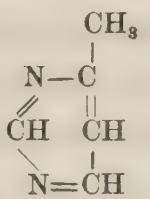
I.


II.


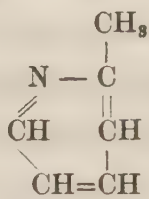
Auf Grund seiner Entstehungsweise ist der Körper als das Trichlorderivat eines Picolins zu betrachten, in welchem ein Methinradical durch Stickstoff ersetzt ist.



Trichlorderivat



Hypothetische Base

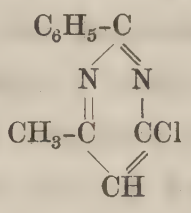


Picolin.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1787.

Die hypothetische Base steht hiernach zum Picolin in demselben Verhältnifs, wie das von E. Fischer und Kuzel*) dargestellte Aethylchinazol, sowie das von Richter**) erhaltene Oxycinnolin und die von Hinsberg***) studirten Chinoxaline zu den entsprechenden Chinolinderivaten.

Auch Pinner†) hat neuerdings aus Acetessigäther und Benzamidin einen Körper $C_{11}H_{10}N_2O$ erhalten, welcher durch Chlorphosphor in ein Chlorid übergeführt wird, dem der genannte Forscher die Structurformel:



zuertheilt. Offenbar leitet sich dieses Chlorid von derselben Grundsubstanz ab, wie das von mir erhaltene.

Leider ist es mir nicht gelungen, das Chlor aus der Verbindung zu eliminiren. Weder durch Einwirkung von Natriumamalgam, noch von Zinn und Salzsäure, noch auch durch Destillation mit Zinkstaub ist eine vollständige Reduction zu bewirken. Jodwasserstoffsäure wurde in verschiedener Concentration, sowohl in wässeriger als in Eisessiglösung und bei den verschiedensten Temperaturen zur Verwendung gebracht. Es wird zwar ein Theil des Chlors herausgenommen, aber zur vollständigen Reduction mufs die Einwirkung bei Temperaturen erfolgen, bei welchen der Körper bereits unter Ammoniakabspaltung weiter zersetzt wird.

Die durch gemäfsigte Einwirkung von Jodwasserstoff erhaltene Substanz giebt bei der Behandlung mit Kali oder Silberoxyd Verbindungen, wahrscheinlich hydroxylirte Körper, deren

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 653.

) Daselbst **16, 677.

***) Daselbst **17**, 318.

†) Daselbst **17**, 2519.

Eigenschaften eine völlige Reinigung bisher nicht zugelassen haben.

Natriumäthylat erzeugt aus dem Chlorid zunächst mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindungen, in denen ein Theil des Chlors durch Aethoxyl ersetzt ist; im Ueberschufs angewendet aber Oxyderivate, welche wegen ihres Mangels an Krystallisationsvermögen der Reinigung grofse Schwierigkeiten in den Weg legen. Bei der Destillation mit Zinkstaub verkohlen sie zum weitaus gröfsten Theil, ohne irgend bedeutende Mengen eines basischen Destillates zu geben.

Oxydation des Methyluracils.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht angestellt, das Methyl des Methyluracils in Carboxyl überzuführen und alsdann dieses durch Erhitzen abzuspalten.

Kaliumpermanganat wird durch Methyluracil schon in der Kälte, fast augenblicklich aber beim Erwärmen unter Abscheidung von Mangansuperoxyd reducirt. Die Menge des verbrauchten Permanganats entspricht drei Atomen Sauerstoff auf ein Molecul Methyluracil; ein Ueberschufs wirkt auch bei längerem Erwärmen nicht ein.

Dampft man das Filtrat vom Mangansuperoxyd, nachdem man mit Salzsäure neutralisirt hat, auf ein kleines Volum ein, so krystallisirt beim Erkalten Acetylharnstoff aus.

In Wasser ist derselbe schwer löslich und krystallisirt daraus in schönen Nädelchen vom Schmelzpunkt 214°. Ueber diese Temperatur erhitzt liefert er das charakteristische wollige Sublimat, welches ebenfalls bei 214° schmilzt. In Alkohol ist der Körper gleichfalls ziemlich schwierig löslich. Aus 5 g Methyluracil erhält man etwa 2 g Acetylharnstoff, während die weiter unten anzuführende Zersetzungsgleichung 4 g erwarten läfst.

Das Brommethyluracil liefert ebenfalls Acetylharnstoff;

man gewinnt bei der Oxydation von 4,8 g desselben 1,1 g Acetylharnstoff.

I. 0,2022 g gaben 0,2613 CO_2. Wasser ging verloren.

II. 0,1936 g „ 0,2490 CO_2 und 0,1075 H_2O.

III. 0,1845 g „ 42 cbcm N bei 10° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_3H_6N_2O_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	35,3	35,2	35,1	—
H	5,9	—	6,2	—
N	27,5	—	—	26,9

Der Schmelzpunkt des Acetylharnstoffs wird verschieden angegeben; Zinin*) fand ihn bei 200°, Mertens**) bei 112°. Bei letzterer Angabe dürfte sich ein Druckfehler eingeschlichen haben, so dafs statt 112° 212° zu lesen wäre, welche Zahl mit der von mir gefundenen nahe übereinstimmt und auch mit der von Zinin beobachteten in besserem Einklang steht.

Die abweichenden Angaben über den Schmelzpunkt machten eine sichere Identificirung des Körpers mit Acetylharnstoff nothwendig. Beim Kochen desselben mit concentrirter Kalilauge entweicht Ammoniak. Säuert man nach dem Aufhören der Ammoniakentwicklung mit Schwefelsäure an, so geht Kohlensäure fort und bei weiterem Erhitzen destillirt Essigsäure über. Letztere wurde in das charakteristische Silbersalz übergeführt.

0,1967 g desselben gaben 0,1268 Ag.

	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$	Gefunden
Ag	64,7	64,5.

Durch diese Zersetzung erweist sich der Körper mit Sicherheit als Acetylharnstoff.

Das Filtrat vom Acetylharnstoff enthält noch Essigsäure,

---

*) Ann. Chem. **92**, 405.

) Journ. prakt. Chem. N. F. **17, 16.

welche wahrscheinlich beim Eindampfen durch Zersetzung des ersteren entstanden ist, ferner Oxalsäure, erkannt durch ihr Calciumsalz, welches bei 100° getrocknet 27,1 pC. Calcium lieferte, anstatt der berechneten 27,4 pC., und einen dritten Körper, welcher aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nädelchen krystallisirt. Derselbe ist noch nicht näher untersucht, stellt aber jedenfalls nicht die erwartete Carbonsäure dar. Die Oxydation des Methyluracils verläuft also wenigstens theilweise im Sinn der Gleichung :

$$\underset{\text{Methyluracil.}}{C_5H_6N_2O_2} + 3\,O + H_2O = C_3H_6N_2O_2 + \underset{\text{Acetylharnstoff.}}{C_2H_2O_4}.$$

II. Einführung eines zweiten Harnstoffrestes in das Methyluracil.

Um ein zweites Molecul Harnstoff in das Methyluracil einzuführen, standen verschiedene Wege offen. Einmal war zu versuchen, ob die Bromderivate mit Harnstoff unter Abspaltung von Bromwasserstoff reagiren würden.

Ferner war es nicht unmöglich, dafs sich die Bromderivate in amidirte Körper und diese durch Anlagerung von Cyansäure in Harnstoffderivate überführen liefsen. Keiner von diesen Wegen jedoch führt zum Ziel.

Das Brommethyluracil erweist sich als sehr beständig gegenüber der Einwirkung von Alkalien und Ammoniak, so dafs eine Substitution des Broms durch andere Radicale noch nicht gelungen ist.

Das Dibromoxymethyluracil andererseits wird, wie bereits bemerkt, gelegentlich der Elimination des Broms sofort weiter zersetzt.

Erfolgreicher waren die Versuche, das Methyluracil zu nitriren, das Nitroproduct zu reduciren und aus der Amidoverbindung ein Diureïd zu gewinnen.

Nitrouracilcarbonsäure $C_5H_3N_3O_6$.

Verdünnte Salpetersäure greift das Methyluracil selbst beim Kochen nicht an, dagegen wirkt concentrirte oder rauchende bei mäfsigem Erwärmen äufserst energisch ein. Die Nitrirung bietet einige Schwierigkeit, da die Ausbeuten, welche selbst bei günstigem Verlauf der Reaction keine guten sind, noch wesentlich verschlechtert werden sowohl durch zu mäfsige, als auch durch zu energische Einwirkung der Säuren. Folgendes Verfahren hat sich als das beste bewährt.

Man trägt in 10 cbcm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 allmählich 4 g Methyluracil in der Weise ein, dafs man zunächst eine kleine Menge zu der Säure fügt und dann erwärmt, bis sich die Substanz unter Gasentwicklung löst. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun. Alsdann trägt man den Rest in kleinen Portionen ein. Dabei ist genau darauf zu achten, dafs die Gasentwicklung weder zu heftig werde, noch zu sehr nachlasse. Im ersteren Fall mufs sofort gekühlt, im letzteren neuerdings erwärmt werden. Nachdem alles eingetragen, dauert die Entwicklung braunrother Dämpfe noch eine Zeit lang fort, während die dunkel gefärbte Flüssigkeit allmählich hell wird. Man verdünnt alsdann mit Wasser und filtrirt von einer geringen Menge krystallinischer Substanz ab. Das Filtrat von den Krystallen enthält die Nitrouracilcarbonsäure neben bedeutender Menge von Oxalsäure.

Der schwer lösliche Körper krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, stark lichtbrechenden weifsen Nadeln, die unter dem Mikroskop als sechsseitige Prismen mit schiefer Endfläche erscheinen. Er löst sich auch in siedendem Alkohol und Aether und scheidet sich aus ersterem in mikroskopischen Prismen, aus letzterem in Nädelchen und Blättchen ab. Die wässerige Lösung färbt blaues Lackmuspapier grünlichgelb. In kalter Kalilauge ist der Körper mit rothgelber

Farbe löslich und wird aus der Lösung durch Säuren unverändert gefällt; beim Erwärmen in alkalischer Lösung wird er unter Bildung von salpetriger Säure sofort zersetzt. Auf etwa 210° erhitzt zerfällt er allmählich unter Braunfärbung; bei höherer Temperatur verpufft er. Die Verbindung entsteht übrigens nur als Nebenproduct, in einer Menge von etwa 10 pC. des Methyluracils; verschiedene Modificationen der Versuchsbedingungen haben nicht zu besseren Ausbeuten geführt. Aus diesem Grunde sind auch keine weiteren Versuche zur Ergründung der Constitution des Körpers gemacht worden.

Die Ergebnisse der Analysen führen auf die empirische Formel $C_5H_2N_4O_5$:

I. 0,2225 g gaben 0,2446 CO_2 und 0,0225 H_2O.
II. 0,2278 g „ 0,2530 „ „ 0,0286 „
III. 0,1900 g „ 47,2 cbcm N bei 19°,5 und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_2N_4O_5$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	30,3	30,2	30,3	—
H	1,0	1,1	1,4	—
N	28,3	—	—	28,3.

Das Filtrat von dem eben beschriebenen Körper enthält, wie bemerkt, die Nitrouracilcarbonsäure, neben Oxalsäure. Es gelingt nicht, die freie Säure von der Oxalsäure zu trennen, da sie, in Wasser und Alkohol leicht löslich, sich überdies beim Eindampfen zu zersetzen scheint. Man isolirt sie am besten in Gestalt ihres sehr schwer löslichen sauren Kalisalzes. Zu dem Ende neutralisirt man die stark salpetersaure Lösung annähernd mit Kalilauge, jedoch nicht so weit, dafs dieselbe eine dunkelgelbe Farbe annimmt; ein Zeichen, dafs nunmehr das leicht lösliche neutrale Kalisalz entstanden ist. Alsbald bildet sich ein gelblicher krystallinischer Niederschlag, dessen Abscheidung meist nach eintägigem Stehen, zuweilen aber erst nach zwei bis drei Tagen vollständig erfolgt. Man krystalli-

sirt denselben aus heifsem Wasser um. Obgleich das Salz in Wasser sehr schwer löslich ist, geht die Ausscheidung doch stets langsam von Statten. Verarbeitung der Mutterlaugen ist nicht lohnend.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren ist das Salz fast weifs. Es krystallisirt in halbkugeligen Aggregaten von zugespitzten Blättchen, die unter dem Mikroskop als flache Säulen mit pyramidaler Zuspitzung erscheinen. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung. Lackmus wird stark geröthet.

I. 0,1853 g gaben 0,1588 CO_2 und 0,0357 H_2O.
II. 0,2130 g „ 0,1832 „ „ 0,0393 „
III. 0,2069 g „ 28,5 cbcm N bei 9° und 754 mm Druck.
IV. 0,2083 g „ 0,0702 K_2SO_4.
V. 0,2180 g „ 0,0712 „

	Berechnet für $C_5H_4N_3O_7K$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	23,3	23,4	23,5	—	—	—
H	1,6	1,9	2,0	—	—	—
N	16,3	—	—	15,9	—	—
K	15,2	—	—	—	15,1	14,7

Bei 130° spaltet der Körper ein Molecul Kohlensäure und ein Molecul Wasser ab, wobei er eine lehmgelbe Farbe annimmt.

I. 0,2083 g verloren bei 130° 0,0498.
II. 0,2180 g „ „ „ 0,0528.

Berechnet für $CO_2 + H_2O$	Gefunden	
	I.	II.
24,1	23,9	24,2

Die Lösung des Salzes giebt mit Silbernitrat eine gelbe flockige Fällung, die auf Zusatz von wenig Ammoniak gelatinös wird und sich im Ueberschusse dieses Reagens löst. Eisenchlorid wird portweinroth gefärbt. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit den Lösungen der meisten Metallsalze Fällungen.

Die Nitrouracilcarbonsäure ist eine starke zweibasische Säure, welche Chloride und Nitrate unter Bildung ihrer sauren Salze zersetzt. Die neutralen Alkalisalze sind in Wasser leicht mit dunkelgelber Farbe löslich. Als Repräsentant der neutralen Salze wurde das Baryumsalz dargestellt. Man erhält dasselbe, wenn man die heifse Lösung des Kalisalzes mit Ammoniak neutralisirt und Chlorbaryum hinzufügt. Beim Erkalten scheidet sich das Baryumsalz als canariengelber Niederschlag ab, der aus zugespitzten Prismen besteht. Das Salz verliert bei 180° $^1/_2$ Mol. Wasser; weiterer Gewichtsverlust tritt auch bei 230° nicht ein.

I. 0,1977 g verloren bei 180° 0,0062 H_2O und gaben 0,1251 $BaSO_4$.
II. 0,2128 g gaben 0,1362 $BaSO_4$.
III. 0,2071 g „ 0,1328 „

	Berechnet für $C_5H_3N_3O_7Ba + {}^1/_2H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	37,7	37,2	37,6	37,7
H_2O	2,5	3,1	—	—

Nitrouracil, $C_4H_3N_3O_4$.

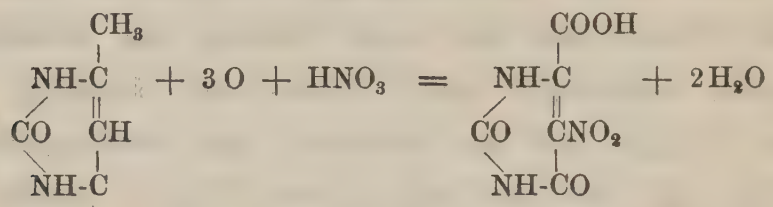
Das saure Kalisalz der Nitrouracilcarbonsäure spaltet, wie erwähnt, bei 130° Kohlensäure und Wasser ab. Dabei hinterbleibt das Kaliumsalz des Nitrouracils, welches in Wasser schwer löslich, daraus in concentrisch gruppirten Prismen krystallisirt. Die Lösung reagirt neutral. Versetzt man die heifse Lösung mit Salzsäure, so fällt beim Erkalten das Nitrouracil in goldgelben Nadeln aus, die in Wasser gleichfalls schwer löslich sind. Bei höherer Temperatur verpufft das Nitrouracil, ohne zu schmelzen.

I. 0,2102 g gaben 0,2387 CO_2 und 0,0470 H_2O.
II. 0,1945 g „ 42,3 cbcm N bei 9,5° und 766 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_3N_3O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	30,6	30,9	—
H	1,9	2,5	—
N	26,7	—	26,3.

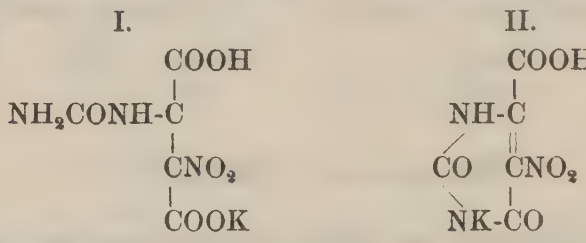
Die Entstehung der eben beschriebenen Nitrokörper erklärt sich folgendermafsen :

Durch die Salpetersäure wird die Methylgruppe des Methyluracils zu Carboxyl oxydirt, gleichzeitig aber ein Atom Wasserstoff durch die Nitrogruppe substituirt :



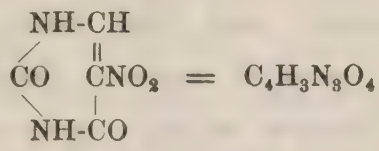
Nitrouracilcarbonsäure.

Die Bildung des sauren Kalisalzes geht alsdann entweder unter Auflösung der Lactambindung, oder wenn wir (siehe die Erörterung über die Bildung der Salze des Methyluracils) ein Molecul Krystallwasser annehmen, durch Substitution des Wasserstoffs der Lactamgruppe vor sich :



Wenn man die erstere Formel annimmt, so ist es sicher, dafs das Kalium den Wasserstoff der bezeichneten Carboxylgruppe vertritt, da sonst kein Grund zur Lösung der Lactambindung vorläge. Bei Annahme der unter II gegebenen Formel jedoch erscheint es zunächst wahrscheinlicher, dafs das Kalium den Wasserstoff der Carboxylgruppe ersetzt, doch würde alsdann die so leicht eintretende Abspaltung der Carboxylgruppe ohne Erklärung bleiben. Wir müssen uns also vorstellen, dafs entweder in Folge der Anhäufung elektronegativer Radicale der Wasserstoff der Lactamgruppe leichter durch Metalle substituirbar wird, als derjenige der Carboxylgruppe, oder dafs eben die elektronegativen Radicale Veranlassung geben zu der Eliminirung der durch Metall substi-

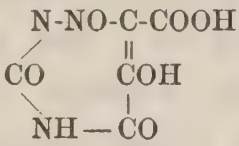
tuirten Carboxylgruppe. Welches Wasserstoffatom das Kalium alsdann nach Abspaltung der Kohlensäure in dem Kalisalz des Nitrouracils vertreten würde, darüber fehlt jeder Anhalt. Für das folgende ist dies übrigens ohne Belang, dem Nitrouracil ist jedenfalls die Formel :



$$= C_4H_3N_3O_4$$

zuzuschreiben.

Einem möglichen Einwand ist hier noch zu begegnen. Man kann nämlich annehmen, dafs der Nitrouracilcarbonsäure nicht die bezeichnete Constitution zukomme, sondern dafs dieselbe als Nitrosooxyuracilcarbonsäure aufzufassen sei :



Als Stütze dieser Ansicht könnte man die von R. Meyer*) gemachte Beobachtung anführen, dafs gerade die Methingruppe einer Hydroxylirung verhältnifsmäfsig leicht zugänglich ist.

Dagegen spricht jedoch die Beständigkeit der Verbindung gegen Kalilauge, während die Nitrosoderivate der substituirten Harnstoffe durch dies Reagens mit Heftigkeit angegriffen werden.

Ferner giebt die Verbindung die Nitrosoreaction nicht, und endlich lassen sich, wie gleich gezeigt werden soll, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure mit Leichtigkeit zwei Sauerstoffatome durch zwei Wasserstoffatome ersetzen. Die Reduction einer an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppe erscheint aber im höchsten Grad unwahrscheinlich.

Lassen wir dagegen die oben angegebene Vorstellung von der Constitution der Nitroverbindungen als richtig gelten,

---

*) Ann. Chem. **219**, 234; **220**, 1.

so finden die im Folgenden zu beschreibenden Thatsachen eine leichte und ungezwungene Erklärung.

Amidouracil, $C_4H_5N_3O_2$.

Man übergiefst einen Theil Nitrouracil mit zehn Theilen 25 procentiger Salzsäure und fügt zwei Theile granulirtes Zinn hinzu. Unter ziemlich starker Erwärmung, die man durch Einsetzen in Wasser mäfsigt, geht allmählich alles in Lösung, ohne dafs sich Wasserstoff entwickelt. Statt des reinen Nitrouracils kann man natürlich auch sein Kalisalz, wie man es durch Erhitzen der Nitrouracilcarbonsäure gewinnt, zur Verwendung bringen.

Noch ehe alles gelöst ist, scheidet sich eine gewisse Menge flockiger Substanz aus. Man filtrirt von dieser und etwas ungelöstem Zinn ab, verdünnt die Lösung mit Wasser, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und bringt auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand enthält neben weiteren Mengen der flockigen, in Wasser schwer löslichen Substanz und etwas Salmiak das salzsaure Salz des Amidouracils. Man nimmt mit wenig Wasser auf und fällt nach dem Filtriren die Base durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak. Dieselbe stellt ein schwach gelbliches amorphes Pulver dar, welches aus heifsem Wasser in kugelförmigen Aggregaten von dicht verfilzten Nädelchen krystallisirt.

0,1912 g gaben 0,2640 CO_2 und 0,0680 H_2O.

	Berechnet für $C_4H_5N_3O_2$	Gefunden
C	37,8	37,7
H	3,9	4,0.

In Wasser ist das Amidouracil schwer löslich mit neutraler Reaction. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. In verdünnten Säuren löst es sich leicht auf unter Bildung der betreffenden Salze, doch wird immer ein kleiner Theil unter Bildung von Chlorammonium und der oben er-

wähnten flockigen Substanz zersetzt. Die Salze sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren beim Verdunsten der Lösung.

Mit Essigsäure und Kohlensäure vermag sich das Amidouracil nicht zu verbinden. Aus seinen Salzen wird es durch Kali, Ammoniak und kohlensaures Natron gefällt, löst sich aber im Ueberschufs leicht auf. Quecksilberchlorid bewirkt keine Fällung; ammoniakalische Silberlösung wird bereits in der Kälte reducirt. Verdampft man die mit Chlorwasser versetzte Lösung der Basis zur Trockne und betupft den röthlichen Rückstand mit Ammoniak, so erhält man die Murexidreaction.

Oxyuracil (Isobarbitursäure), $C_4H_4N_2O_3$.

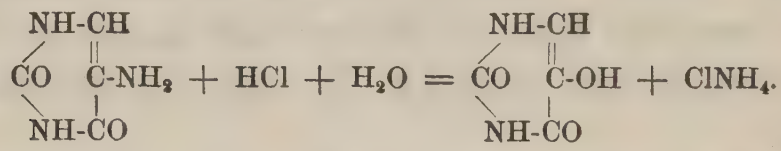
Die oben erwähnte, bei der Reduction des Nitrouracils als Nebenproduct entstehende flockige Substanz erhält man in folgender Weise rein. Man löst in Kalilauge und fällt mit Salzsäure aus. Der Niederschlag wird ausgewaschen und aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Substanz scheidet sich beim Erkalten in weifsen Krusten ab, die aus aneinandergereihten tellerförmigen Individuen bestehen, welche unter dem Mikroskop grofse Aehnlichkeit mit den Blutkörperchen zeigen. An der Luft nimmt der Körper leicht eine schwach ins Rosa spielende Färbung an. Die Verbindung reagirt neutral, doch löst sie sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren, selbst durch Kohlensäure gefällt. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen. Silberlösung wird schon in der Kälte reducirt. Auch dieser Körper giebt leicht und intensiv die Murexidreaction.

I. 0,1810 g gaben 0,2474 CO_2 und 0,0552 H_2O.

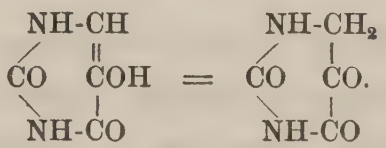
II. 0,1984 g „ 37,5 cbcm N bei 10,5° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_4N_2O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	37,5	37,3	—
H	3,1	3,4	—
N	21,9	—	22,2.

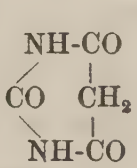
Die Entstehung des Oxyuracils, welches isomer mit der Barbitursäure ist, erklärt sich dadurch, dafs das Amidouracil durch Salzsäure unter Bildung von Chlorammonium eine theilweise Zersetzung erleidet :



Wahrscheinlich lagert sich die Verbindung sofort um, unter Annahme einer stabileren Gleichgewichtslage :



Jedenfalls ist sie mit der Barbitursäure isomer, welcher bekanntlich die Formel :



zukommt.

Ueberführung des Amidouracils in Hydroxyxanthin, $C_5H_6N_4O_3$.

Die wässerige Lösung der Salze des Amidouracils giebt mit Kaliumcyanat sofort einen schön canariengelben Niederschlag. Zur Darstellung dieses Körpers dampft man die bei der Reduction des Nitrouracils erhaltene Lösung nach Entfernung des Zinns ein, nimmt mit Wasser auf und fällt mit cyansaurem Kali. Alsdann säuert man mit Salzsäure schwach an und wäscht den Niederschlag mit salzsäurehaltigem Wasser. Das so erhaltene undeutlich krystallinische Pulver wird aus

heifsem Wasser in weifsen mikroskopischen Nädelchen erhalten. Dieselben enthalten noch Krystallwasser, welches theilweise bereits im Exsiccator, schneller bei 100°, leicht und vollständig bei 170° entweicht. Eine Probe der Substanz, welche mehrere Tage im Exsiccator gestanden hatte, lieferte folgende Zahlen :

I. 0,1743 g gaben 0,2112 CO_2 und 0,0634 H_2O.

II. 0,1213 g „ 30 cbcm N bei 4° und 754 mm Druck.

III. 0,1657 g verloren bei 180° 0,0102 H_2O.

	Berechnet für $C_5H_6N_4O_3 + {}^2/_3 H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	33,0	33,0	—	—
H	4,0	4,0	—	—
N	30,8	—	30,2	—
H_2O	6,6	—	—	6,1.

Die bei 180° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen :

I. 0,1899 g gaben 0,2460 CO_2 und 0,0638 H_2O.

II. 0,2112 g „ 59,5 cbcm bei 12° und 740 mm Druck.

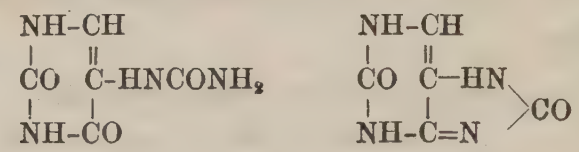
	Berechnet für $C_5H_6N_4O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	35,3	35,3	—
H	3,5	3,8	—
N	32,9	—	32,6.

Die Entstehung aus dem Amidouracil geht in der Weise vor sich, dafs dieses zunächst in sein Cyanat übergeht, welches sich dann in bekannter Weise zu dem entsprechenden Harnstoff umlagert.

In kaltem Wasser ist der Körper sehr schwer löslich, etwas leichter in heifsem. In Kali und Ammoniak löst er sich auf und aus dieser Lösung wird er schon durch Kohlensäure gefällt. In concentrirter Salzsäure ist er kaum leichter löslich als in Wasser. Gegen Pflanzenfarben verhält er sich neutral. In ganz reinem Zustand reducirt er alkalische Silberlösung selbst beim Erwärmen nicht. Weder mit Silberlösung noch

mit Quecksilberchlorid giebt er Fällungen. Mit Chlorwasser verdampft giebt er intensive Murexidreaction.

Seiner Entstehung nach kommt dem Körper eine Constitutionsformel zu, welche die nahe Beziehung erkennen läfst, in der er zum Xanthin steht :



Xanthin *).

Von der von Fischer aufgestellten Formel des Xanthins unterscheidet sich diejenige der von mir erhaltenen Verbindung durch den Mehrgehalt der Elemente des Wassers. Zieht man noch in Betracht, dafs die Eigenschaften des Körpers denen des Xanthins ähnlich sind, so ist man wohl berechtigt, denselben als Hydroxyxanthin anzusprechen.

Einige vorläufige Versuche, der Verbindung Wasser zu entziehen, haben bislang zu keinem Resultat geführt.

Einfache Temperaturerhöhung ist ohne Erfolg, da der Körper bereits bei 210° eine weitergehende Zersetzung erleidet. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich leicht auf, doch wird auch nach dem Erwärmen auf etwa 100° durch Wasser unverändertes Hydroxyxanthin gefällt. Die Analyse der so erhaltenen Substanz ergab :

0,1707 g gaben 0,2149 CO_2 und 0,0580 H_2O.

	Berechnet für $C_5H_6N_4O_3$	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N_4O_2$
C	35,3	34,3	39,5
H	3,5	3,8	2,6.

Die diesbezüglichen Versuche werden fortgesetzt, sobald mir eine hinreichende Menge Material zu Gebote steht, deren Beschaffung wegen der ziemlich geringen Ausbeuten einige Schwierigkeit bietet. Sollte es gelingen, eine geeignete Methode zur Abspaltung von Wasser zu finden, so würde die-

*) Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1788.

selbe auch auf die von Baeyer*) dargestellte Pseudoharnsäure angewendet werden.

Oxydation des Hydroxyxanthins.

Wie das Xanthin wird auch das Hydrooxyxanthin durch Oxydationsmittel leicht in Alloxan übergeführt. Man übergiefst den Körper mit 15 procentiger Salzsäure und trägt unter Erwärmen auf 50 bis 60° allmählich chlorsaures Kali ein, bis sich alles gelöst hat. Die klare Lösung wird durch einen Luftstrom möglichst vom überschüssigen Chlor befreit und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Alloxan zu Alloxantin reducirt. Letzteres fällt gemengt mit Schwefel aus und wird durch Umkrystallisiren aus viel Wasser in reinem Zustand gewonnen. Die so erhaltene Substanz zeigt alle Reactionen des Alloxantins. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten der heifsen Lösung als krystallinisches, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver ab. Mit Barytwasser giebt sie den sehr charakteristischen veilchenblauen Niederschlag. Silbernitrat wird bereits in der Kälte augenblicklich reducirt. Beim Stehen an der Luft nimmt der Körper allmählich eine rothe Färbung an. Sehr schön ist die letztere Reaction zu beobachten, wenn man etwas Filtrirpapier mit der Lösung tränkt und an der Luft trocknen läfst. Das Papier färbt sich dabei namentlich an den Rändern intensiv purpurroth.

Zum Ueberflufs wurde die Substanz noch der Analyse unterworfen.

0,1480 g gaben 0,1632 CO_2 und 0,0419 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_4N_4O_7 + 3\,H_2O$	Gefunden
C	29,8	30,1
H	3,1	3,1.

*) Ann. Chem. **127**, 3.

Zum Schlufs sei es gestattet, eine kurze Uebersicht über die wichtigsten Resultate der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche zu geben.

1) Acetessigäther und Harnstoff vereinigen sich zu β-Uramidocrotonsäureäther, $C_7H_{12}N_2O_3$.

2) Dieser Aether liefert bei der Verseifung das Alkalisalz des Methyluracils, $C_5H_6N_2O_2$, aus welchem letzteres durch Säuren abgeschieden wird.

3) Phosphorpentachlorid führt das Methyluracil in das Trichlorderivat $C_5H_3Cl_3N_2$ einer hypothetischen Base $C_5H_6N_2$ über, welche sich von Picolin durch die Vertretung einer Methingruppe durch Stickstoff unterscheidet.

4) Salpetersäure oxydirt das Methyluracil zu Nitrouracilcarbonsäure, $C_5H_3N_3O_6$.

5) Die letztere geht unter Verlust von Kohlensäure in Nitrouracil $C_4H_3N_3O_4$ über.

6) Nitrouracil wird durch Zinn und Salzsäure zu Amidouracil $C_4H_5N_3O_2$ reducirt.

7) Amidouracil liefert bei der Einwirkung starker Säuren das der Barbitursäure isomere Oxyuracil $C_4H_4N_2O_3$.

8) Amidouracil vereinigt sich mit Cyansäure zu Hydroxyxanthin $C_5H_6N_4O_3$.

Wir sind durch diese Synthesen zu Verbindungen gelangt, die in naher Beziehung stehen zu den Körpern der Harnsäurereihe, speciell dem Xanthin. Die hauptsächlichste Aufgabe wird nunmehr sein, das Hydroxyxanthin durch Entziehung von Wasser in Xanthin überzuführen.

Zur Constitution des Succinylobernsteinsäureäthers;

von *Hermann Ebert.*

(Eingelaufen den 15. März 1885.)

Durch neuere Untersuchungen haben wir Verbindungen kennen gelernt, welche ein allgemeineres Interesse darum verdienen, weil sie als *Zwischenproducte* bei der Synthese aromatischer Verbindungen aus sogenannten Fettkörpern auftreten. In diesem Sinn vermittelt der von Hantzsch *) entdeckte Hydrocollidindicarbonsäureäther den Uebergang von Fettkörpern zu Pyridinderivaten, und nimmt der von Herrmann **) genauer untersuchte Succinylobernsteinsäureäther seine Stellung zwischen Fettkörpern und Benzolderivaten ein.

Ihre genetischen Beziehungen aber sind es nicht allein, welche die genannten beiden Verbindungen als Zwischenproducte zwischen fetten und aromatischen Verbindungen charakterisiren : ihrer merkwürdigen Mittelstellung entsprechen auch eigenthümliche Eigenschaften, durch welche sie sich von den Körpern der Fettreihe ebensowohl unterscheiden, wie von den ächten Benzol- resp. Pyridinderivaten.

Hydrocollidindicarbonsäureäther und Succinylobernsteinsäureäther werden, im Gegensatz zu der aufserordentlichen Beständigkeit der ächten Benzol- und Pyridinderivate, leicht vollkommen zerstört. Weder die eine noch die andere Verbindung läfst sich verseifen, ohne gleichzeitig eine Abspaltung von Kohlensäure zu erfahren, so zwar, dafs freie Carbon-

---

*) Ann. Chem. **215**, 1 ff.

) Daselbst **211, 306.

säuren aus dem Succinylobernsteinsäureäther nur in untergeordneter Menge, aus dem Hydrocollidindicarbonsäureäther aber überhaupt nicht erhalten werden können.

Durch Verlust von zwei Atomen Wasserstoff gehen beide Körper in durchaus stabile und durch Alkalien leicht in die entsprechenden freien Säuren zu verseifende Verbindungen über, deren eine, der Collidindicarbonsäureäther, als ächtes Pyridinderivat anzusehen ist, während die andere, der Chinondihydrürdicarbonsäureäther, mit Leichtigkeit in directe Abkömmlinge des Chinons, wie Bromanil und Nitranilsäure, also in wirklich der aromatischen Reihe angehörige Verbindungen übergeführt werden kann.

Ausführlicher wird die auf Grund der angedeuteten Verhältnisse zwischen Hydrocollidindicarbonsäureäther und Succinylobernsteinsäureäther bestehende enge Analogie von A. Hantzsch am Schlufs seiner oben citirten Abhandlung nachgewiesen.

Von F. Herrmann sowohl wie von A. Hantzsch sind für die von ihnen untersuchten Körper bereits rationelle Formeln vorgeschlagen worden, ohne dafs jedoch die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen ihre endgültige Lösung gefunden hätte.

Auf Anrathen des Herrn Dr. Hantzsch wurde daher das Studium des Succinylobernsteinsäureäthers aufs neue in Angriff genommen. Herr Dr. Herrmann gewährte in zuvorkommendster Weise seine Einwilligung zur Ausführung der in ein von ihm erschlossenes Arbeitsgebiet eingreifenden Untersuchung.

Fehling, dessen Methode dann von Herrmann verbessert wurde, erhielt den Succinylobernsteinsäureäther als Product der Einwirkung von metallischem Natrium auf Bern-

steinsäureäther. Rein schematisch, aber seiner wesentlichen Bedeutung entsprechend, kann der sich hierbei vollziehende chemische Procefs so aufgefafst werden, dafs man annimmt, zweien Moleculen Bernsteinsäureäther würden unter dem Einflufs des Natriums zwei Molecule Alkohol entzogen im Sinn der Gleichung :

$$2\,C_2H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} = 2\,C_2H_5OH + C_6H_6O_4\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}.$$

Die resultirende Verbindung wurde von Herrmann ursprünglich als „Succinylobernsteinsäureäther", d. h. als ein Bernsteinsäureäther angesehen, „in welchem zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Radical der Bernsteinsäure selbst vertreten sind." Nach dieser Auffassung würden bei obiger Synthese die beiden Molecule Bernsteinsäureäther an der Bildung der zwei Molecule Alkohol in der Weise betheiligt gewesen sein, dafs das eine Molecul Bernsteinsäureäther zweimal Aethoxyl, das andere die zwei noch fehlenden Wasserstoffatome geliefert hätte :

1) $$2\,C_2H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_2H_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + 2\,C_2H_5OH.$$

Inzwischen fand Duisberg, dafs unter der Einwirkung von Natrium auf Monobromacetessigäther ebenfalls Succinylobernsteinsäureäther entsteht; er machte zugleich darauf aufaufmerksam, dafs diese neue Synthese sowohl wie die ältere Fehling'sche auch noch eine andere Auffassung der Constitution des in Frage stehenden Körpers zuläfst *). Nehmen wir nämlich, um bei der Synthese aus dem Bernsteinsäureäther stehen zu bleiben, an, es werde einem jeden der beiden zu Succinylobernsteinsäureäther zusammentretenden Molecule je *ein* Aethoxyl und *ein* Wasserstoffatom entzogen, so resultirt nach der Gleichung :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 137.

2) $2\,COOC_2H_5 . C_2H_4 . COOC_2H_5$

$= 2\,C_2H_5OH + COOC_2H_5 . C_2H_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_2H_3 . COOC_2H_5$

ein Körper, welcher das Radical Succinyl nicht mehr enthält.

Nach den Regeln der Structurchemie würden die beiden für den Succinylobernsteinsäureäther in Betracht zu ziehenden Formeln, wie das von Seiten Herrmann's und Duisberg's geschieht, sich folgendermafsen weiter auflösen lassen :

1) $CH_2\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5$
$\quad\quad\quad

äthers war bisher nicht erbracht worden. Ein solcher ergiebt sich als das Resultat der vorliegenden Untersuchung.

Fafst man die Synthese des Succinylobernsteinsäureäthers aus dem Bernsteinsäureäther ins Auge, so läfst sich die Frage aufwerfen, was geschieht, wenn anstatt zweier gleicher Molecule eines Bernsteinsäureäthers zwei ungleiche Molecule, z. B. 1 Mol. Bernsteinsäureäthyl- und 1 Mol. Bernsteinsäuremethyläther aufeinander einwirken? Man erkennt leicht : nur in dem Fall, dafs Aethoxyl resp. Methoxyl je einmal einem jeden der beiden betheiligten Molecule Bernsteinsäureäther entzogen werden, kann ein *gemischter* Succinylobernsteinsäureäther, ein Succinylobernsteinsäuremethyläthyläther entstehen nach der Gleichung :

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ C_2H_4 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} COOCH_3 \\ C_2H_4 \\ COOCH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ C_6H_6O_2 \\ COOCH_3 \end{matrix} + C_2H_5OH + CH_3OH.$$

Denkt man sich dagegen beide Radicale aus einem und demselben Molecul Bernsteinsäureäther herausgenommen, so resultirt offenbar entweder nur Succinylobernsteinsäurediäthyl- oder nur Succinylobernsteinsäuredimethyläther. Gelang es nun in der That, verschiedene Bernsteinsäureäther mit einander in Reaction zu bringen, so war, falls der gemischte Succinylobernsteinsäureäther als Product derselben erhalten wurde, damit zugleich der Beweis für die Parastellung der Carbäthoxyle im Succinylobernsteinsäureäther erbracht, denn als Paradicarbonsäureäther war ja, wie oben gezeigt wurde, dieser Körper aufzufassen, sobald man annahm, dafs jedes der beiden Molecule Bernsteinsäureäther ein Alkoxyl zur Bildung der zwei austretenden Molecule Alkohol liefere.

Experimentell kann man selbstverständlich nur so verfahren, dafs man ein Gemisch von Bernsteinsäureäthyläther und Bernsteinsäuremethyläther im Verhältnifs ihrer Molecular-

gewichte verwendet. Es ist dabei natürlich nicht ausgeschlossen, dafs selbst im Fall der Succinylobernsteinsäureäther ein Paraderivat sein sollte, auch *gleiche* Molecule Bernsteinsäureäther aufeinander einwirken könnten, so dafs neben dem gemischten auch die beiden einfachen Aether der Succinylobernsteinsäure entstehen dürften.

Uuter den geschilderten Umständen erschien es wünschenswerth, vorerst die Eigenschaften des noch nicht beschriebenen Succinylobernsteinsäuremethyläthers kennen zu lernen. Derselbe mag im Anschlufs an einige Bemerkungen über die Darstellung des Succinylobernsteinsäureäthyläthers an dieser Stelle seine Beschreibung finden.

Zur Darstellung des Succinylobernsteinsäureäthyläthers.

Der Succinylobernsteinsäureäthyläther wurde nach der von Herrmann gegebenen Vorschrift durch Behandeln von Bernsteinsäureäther mit Natrium dargestellt.

Den dazu erforderlichen *Bernsteinsäureäther* gewinnt man am zweckmäfsigsten wohl nach der Methode von Effert Eghis durch mehrstündiges Erhitzen von 20 Th. Bernsteinsäure mit 18 Th. Alkohol und 1 Th. Schwefelsäure *). Im Durchschnitt wurden 42 pC. der theoretisch berechneten Menge an einmal fractionirtem Bernsteinsäureäther erhalten. Aus den sauren Waschwässern liefsen sich gut 38 pC. der angewandten Bernsteinsäure wiedergewinnen.

Was das *Zerkleinern des Natriums* anbetrifft, so läfst sich das unbequeme Umrühren unter Petroleum in offener Schale folgendermafsen umgehen. Man erhitzt das Natrium, in einer Kochflasche mit Petroleum übergossen, bis auf circa 120°, verkorkt, schüttelt kräftig durch und läfst nach Entfernung des Stöpsels an einem vor Erschütterungen geschützten

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1178.

Orte erkalten. Man erhält so ein aufserordentlich fein granulirtes Metall. Geht man beim Erhitzen erheblich über 120° hinaus, so backt das zertheilte Natrium beim Erkalten wieder zusammen.

Die Ausbeute an Succinylobernsteinsäureäther entsprach vollkommen den Angaben von Herrmann. Sechs Portionen von je 300 g Bernsteinsäureäther lieferten nach neunwöchentlicher Dauer der Einwirkung im Durchschnitt je 138 g mit Schwefelsäure ausgefällten Succinylobernsteinsäureäthers, gleich 62 pC. der theoretisch berechneten Menge; eine dieser Portionen, welche gesondert verarbeitet worden war, ergab 150 g, das von Herrmann erreichte Maximum. Das aus den schliefslich vereinigten sechs Portionen gewonnene Rohproduct zeigte bereits die schwach grüngelbliche Färbung des reinen Succinylobernsteinsäureäthers und schmolz bei 126°. Die Reinigung einer Quantität desselben durch Auflösen in Kalilauge und Ausfällen mit Kohlensäure lieferte ein Präparat, welches weder weifser aussah, noch auch im Schmelzpunkt sich geändert hatte. Es wurde deshalb zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen ohne weiteres das feinpulverige — nebenbei bemerkt durch Reiben stark elektrisch werdende — Rohproduct verwendet.

Succinylobernsteinsäuredimethyläther.

100 g Bernsteinsäure mit 60 g Methylalkohol und 5 g Schwefelsäure am Rückflufskühler gekocht lieferten im Durchschnitt 39 g einmal fractionirten *Bernsteinsäuremethyläthers* *), gleich 31 bis 32 pC. der theoretisch berechneten Menge. Die überschüssige Bernsteinsäure mufs vor der Rectification vollständig entfernt werden, will man anders ein von Bernsteinsäureanhydrid freies Präparat erhalten. Wenige Grade unter der

*) Beschrieben von Fehling, Ann. Chem. **49**, 195.

gewöhnlichen Zimmertemperatur erstarrte der Bernsteinsäuremethyläther in zolllangen, schön ausgebildeten wasserklaren Säulen.

Behufs Darstellung des *Succinylobernsteinsäuredimethyläthers* wurden 9,5 g granulirtes Natrium in 30 g Bernsteinsäuremethyläther eingetragen. Nach Zusatz von einigen Tropfen Methylalkohol *) fand hier die Reaction unter ganz denselben Erscheinungen statt, wie sie Herrmann für den Succinylobernsteinsäureäthyläther beschreibt. Nach vierwöchentlicher Dauer der Einwirkung wurde die staubig trockene Masse gesiebt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Ausbeute betrug 11 g des einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirten Productes. Die abermals aus Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei 152° und glich äufserlich, auch bezüglich der Fluorescenz, durchaus dem Succinylobernsteinsäureäthyläther. Nochmaliges Umkrystallisiren hatte keine Veränderung des Schmelzpunkts zur Folge. Die Verbrennung lieferte folgende Resultate :

0,2115 g gaben 0,4067 CO_2 und 0,1006 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6$	Gefunden
C	52,63	52,44
H	5,26	5,30.

Bei erneuerter Darstellung wurde das Rohproduct in Kalilauge gelöst, mit Kohlensäure ausgefällt und aus Aether umkrystallisirt. Auch dieses Präparat schmolz bei 152°.

Wie nicht anders zu erwarten, zeigte der Succinylobernsteinsäuremethyläther in seinem Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Aethyläther. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung beider Körper genau dieselbe, auf Zusatz von Säuren oder Alkalien wieder verschwindende, kirschrothe Färbung hervor.

---

*) Vgl. Duisberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 133.

In der alkalischen, mit Essigsäure bis zur eben beginnenden Trübung versetzten Lösung entstehen auf Zusatz von schwefelsaurem Magnesium, Chlorbaryum, essigsaurem Blei, schwefelsaurem Kupfer, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Silber für beide Körper dem äufseren Ansehen nach gleiche oder sehr ähnliche Niederschläge *).

Eine charakteristische Verschiedenheit jedoch zeigt sich im Verhalten gegen schwefelsaures Zink; im ersten Augenblick zwar erhält man in der Lösung des Methyläthers dieselbe gelbe Fällung wie in der des Aethyläthers, binnen weniger Secunden aber nimmt das Gelb der ersteren Fällung einen immer intensiver werdenden Stich ins Röthliche an, um schliefslich in ein ausgesprochenes Orangeroth umzuschlagen, während der vom Succinylobernsteinsäureäthyläther stammende Niederschlag seine gelbe Farbe unverändert beibehält.

Nach erlangter Kenntnifs der Eigenschaften des Succinylobernsteinsäuremethyläthers wurde nunmehr die Einwirkung des Natriums auf ein Gemisch von Bernsteinsäureäthyl- und Bernsteinsäuremethyläther studirt, wobei, gemäfs den obigen Auseinandersetzungen, durch die Bildung eines Succinylobernsteinsäuremethyläthyläthers der Succinylobernsteinsäureäther als ein Paradicarbonsäureäther charakterisirt worden wäre.

Bei Ausführung des Versuchs wurde ein Gemenge verschiedener Körper erhalten, in welchem sich die Anwesenheit des möglicherweise mit entstandenen gemischten Aethers gewifs nur schwer würde haben nachweisen lassen. Von weiteren Versuchen in dieser Richtung wurde daher Abstand genommen, umsomehr, als die Lösung der Frage nach der relativen Stellung der Carbäthoxyle im Succinylobernsteinsäureäther inzwischen auf anderem Weg erreicht worden war.

---

*) Herrmann, Habilitationsschrift, Würzburg 1881, S. 23.

Neben der *Synthese* eines gemischten Succinylobernsteinsäureäthers nämlich konnte auch eine *Spaltung* des Succinylobernsteinsäurediäthyläthers zurück in die Componenten, aus welchen sich sein Molecul bei der Synthese aus dem Bernsteinsäureäther zusammengesetzt hat, möglicherweise Aufschlufs über die Constitution desselben geben. Denken wir uns eine solche Spaltung nämlich durch irgend einen Körper HX bewirkt, in welchem X verschieden von OC_2H_5 ist, so werden zwei *gleiche* Molecule eines *Monäthyläthers* $C_2H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\COX\end{cases}$ nur aus dem der Formel :

$$COOC_2H_5 . C_2H_3\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_2H_3 . COOC_2H_5$$

gemäfs constituirten Körper hervorgehen können; ein Succinylobernsteinsäureäther von der Formel :

$$C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_2H_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

dagegen müfste die Verbindung $C_2H_4\begin{cases}COX\\COX\end{cases}$ *neben* Bernsteinsäurediäthyläther liefern.

In der That wurde durch eine im ersteren Sinn verlaufende Spaltung, zwar nicht des Succinylobernsteinsäureäthers selbst, wohl aber eines einfachen Derivats desselben, die Entscheidung der beregten Frage herbeigeführt.

Die in der Einleitung erwähnte, zwischen Succinylobernsteinsäureäther und Hydrocollidindicarbonsäureäther bestehende Analogie nämlich, welche sich speciell auch in der leichten Oxydirbarkeit beider Verbindungen zu um zwei Atome Wasserstoff ärmeren Körpern äufsert, hatte Veranlassung gegeben, die Wirkung des für den Hydrocollidindicarbonsäureäther in Anwendung gebrachten Oxydationsmittels, der salpetrigen Säure, auch am Succinylobernsteinsäureäther zu erproben. Als Product dieser Einwirkung durfte auf Grund jener Analogie

Chinondihydrürdicarbonsäureäther, vielleicht auch der noch unbekannte Chinondicarbonsäureäther erwartet werden.

Der Verlauf des Experiments freilich entsprach, in der Hauptsache wenigstens und unter den gleich anzugebenden Versuchsbedingungen, dieser Muthmafsung nicht. Anstatt des erwarteten Oxydationsproducts entstand ein einfaches Substitutionsproduct, ein Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther, dessen Zersetzungsproducte nun aber ihrerseits eben jenen Rückschlufs auf die Constitution des Succinylobernsteinsäureäthers gestatten.

Es folgt zunächst die Beschreibung des Nitrosokörpers und seiner Spaltungsproducte, dann erst das Nähere über die sich aus der Natur der letzteren ergebenden Schlüsse.

Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther, $C_{12}H_{14}N_2O_8$.

Dieser interessante Körper entsteht als Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Succinylobernsteinsäureäther in *ätherischer* Lösung.

Darstellung. — Leitet man salpetrige Säure, aus Salpetersäure durch arsenige Säure entbunden und über Chlorcalcium getrocknet, in eine Lösung von Succinylobernsteinsäureäther in der 80fachen Menge über Natrium rectificirten Aethers ein, so beginnt nach Verlauf von etwa $^1/_4$ Stunde die gleich anfangs grün werdende Flüssigkeit sich zu trüben, indem sie ein feines weifses Pulver abscheidet. Sobald sich die Flüssigkeit über dem sich gut absetzenden Niederschlag geklärt hat, ein Zeichen, dafs eine weitere Abscheidung nicht mehr stattfindet, hört man mit Einleiten auf, decantirt, wäscht den Niederschlag möglichst rasch mit Aether aus und trocknet ihn im Vacuum über Schwefelsäure. Man erhält so ohne weiteres ein reines Präparat.

Die Substanz mufs, da sie sich beim Erhitzen im Schiffchen plötzlich durch ihre ganze Masse hindurch zersetzt, mit

Kupferoxyd gemischt im ausgezogenen Rohr verbrannt werden. Das Vorlegen von Kupferspiralen wurde bei keiner der im Folgenden angeführten Verbrennungen stickstoffhaltiger Körper unterlassen.

1. 0,1819 g gaben 0,3045 CO_2 und 0,0728 H_2O.
2. 0,2101 g „ 0,3490 „ „ 0,0911 „
3. 0,2243 g „ 0,3777 „ „ 0,0878 „
4. 0,2159 g „ 17,5 cbcm N bei 751 mm und 23°.
5. 0,2224 g „ 18,5 „ „ „ 750 „ „ 23,5°.

Nur zu Verbrennung 1 und Stickstoffbestimmung 4 wurde Substanz von ein und derselben Darstellung benutzt.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_8$	Gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
C	45,85	45,66	45,31	45,92	—	—
H	4,46	4,45	4,80	4,35	—	—
N	8,92	—	—	—	9,03	9,21
O	40,77	—	—	—	—	—

Durch die Resultate der Analyse, besser aber noch durch seine Spaltungsproducte, wird der weifse Körper als Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther charakterisirt.

Die Ausbeute variirt innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Verfährt man genau nach obigen Angaben, so erhält man circa 25 pC. der auf Grund der Reactionsgleichung :

$$C_{12}H_{16}O_6 + N_2O_3 = C_{12}H_{14}N_2O_8 + H_2O$$

berechneten Menge. Wendet man käuflichen statt über Natrium rectificirten Aether an, so vermindert sich die Ausbeute beträchtlich und man mufs stundenlang einleiten, bevor die Ausscheidung beginnt. Abkühlung durch Eiswasser erhöht die Ausbeute nicht; dagegen kann man den bei der ersten Darstellung benutzten Aether mit Vortheil zur Lösung des Succinylobernsteinsäureäthers für eine zweite und eine ganze Reihe weiterer Operationen benutzen.

Handelt es sich weniger um Erzielung eines besonders reinen Präparats, als um die Gewinnung des Körpers in gröfseren Mengen, so verwendet man bedeutend weniger

Aether als zur Lösung des Succinylobernsteinsäureäthers erforderlich ist. Die letzten Reste des Ausgangsmaterials werden alsdann äufserst schwer angegriffen. Man bringt darum, wenn die Umwandlung in das Nitrosoproduct zum grofsen Theil vollendet ist, die Flüssigkeit in rotirende Bewegung, wartet bis die unverändert gebliebenen Antheile des Succinylobernsteinsäureäthers sich zu Boden gesetzt haben, giefst den darüber stehenden Aether mit dem viel länger suspendirt bleibenden Nitrosokörper in ein anderes Gefäfs ab und, nachdem hier Klärung erfolgt ist, mit Zurücklassung des Niederschlags so weit als möglich wieder in's erste Gefäfs zu einer neu eingetragenen Portion Succinylobernsteinsäureäther zurück, ein Verfahren, welches man oft hintereinander wiederholen kann. Die salpetrige Säure mufs in kräftigem Strom eingeleitet und der alsdann schnell eintretenden Temperaturerhöhung durch Abkühlung des Gefäfses mit Wasser vorgebeugt werden. Schliefslich leitet man durch die abdecantirten Massen noch einige Zeit salpetrige Säure hindurch. Zum Auswaschen kann man ohne Nachtheil käuflichen Aether verwenden. Nach diesem Verfahren wurden folgende Ausbeuten erhalten :

	angewandter Succinylobernsteinsäureäther :	gewonnener Dinitrosokörper :
1.	45 g	25 g oder 45 pC. der theor. ber. Menge.
2.	45 „	17 „ „ 31 „ „ „ „ „
3.	60 „	32 „ „ 43 „ „ „ „ „
4.	45 „	28,1 „ „ 50,9 „ „ „ „ „

Die letzt angegebene Ausbeute wurde auch bei anderer Darstellungsweise in keinem Fall überschritten; es war hier gleich zu Anfang Aether verwandt worden, welcher bereits zu einer früheren Operation einmal gedient hatte.

Eigenschaften. — Der Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther ist ein äufserst feines weifses Pulver, welches im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt sich lange Zeit unverändert

hält, in Berührung aber mit Luft, welche nur Spuren von Feuchtigkeit enthält, sehr bald eine bräunliche Färbung annimmt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln : Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff u. s. w. ist der Körper unlöslich ; in Wasser und Alkohol jedoch nur so lange, als keine chemische Einwirkung stattfindet.

Mit Phenol und Schwefelsäure giebt der Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Dagegen lieferte die gewöhnliche Methode der Prüfung auf Stickstoff : Erhitzen mit Natrium und Prüfung der Reactionsmasse auf Cyannatrium trotz oftmaliger Wiederholung des Versuchs und gelegentlicher Anwendung von Kalium anstatt Natrium, nur negative Resultate. In dieser Beziehung würde sich also der Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther einigen von C. Graebe*) unlängst namhaft gemachten Diazoverbindungen an die Seite stellen lassen, bei welchen die Lassaigne'sche Methode der Prüfung auf Stickstoff ebenfalls versagt.

Beim Erhitzen im dünnwandigen Capillarröhrchen beginnt das weifse Pulver bereits unter 100° sich zu bräunen; bei 113 bis 114° schmilzt und zersetzt es sich gleichzeitig unter starkem Aufschäumen.

Der Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther ist keineswegs das einzige Product der *Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf den Succinylobernsteinsäureäther.* Im Gegentheil, die Reaction nimmt nach Mafsgabe des für den letzteren angewandten Lösungsmittels und je nach der Variirung der übrigen Versuchsbedingungen einen sehr verschiedenartigen und, wie es scheint, meist recht complicirten Verlauf. Es entsteht eine ganze Anzahl, zum Theil gut krystallisirender

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1178.

Verbindungen, deren theilweise begonnene Untersuchung interessante Resultate verspricht. Bis jetzt wurde alle Sorgfalt darauf verwendet, eine möglichst gute Ausbeute an dem soeben beschriebenen Dinitrosokörper zu erhalten. Aber auch bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen enthält der von dem ausgeschiedenen Dinitrosokörper abfiltrirte Aether (in alkoholischer Lösung bildet sich *kein* Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther) mancherlei Nebenproducte gelöst. Oxalsäure und Blausäure sind anfangs in geringer, nach längerem Stehen des Filtrats aber in immer gröfserer Menge nachzuweisen; bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht zunächst nach dem Aether ein hellgrünes Oel von scharfem, die Augen zu Thränen reizendem Geruche, später, in allerdings nur geringer Menge, Chinondihydrürdicarbonsäureäther (Schmelzpunkt 133°) über. Wasser nimmt beim Schütteln mit dem ätherischen Filtrat vom Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther eine gelbe bis braune Färbung an. Letztere wird durch eine in schönen gelben Nadeln krystallisirende Säure *) hervorgerufen, welche, so lange man sie in verdünnter wässeriger Lösung vor sich hat, ihren Reactionen nach leicht mit Oxalsäure verwechselt werden kann.

Zersetzungsproducte des Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthers.

Einwirkung von Alkohol auf Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther.

Kalter, durch Kupfervitriol entwässerter Alkohol wirkt nur spurenweise auf Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther ein, indem er allmählich — bei tagelangem Stehen über dem weifsen Pulver — eine braungrüne Färbung annimmt. Anders siedender Alkohol.

*) Keine Nitranilsäure.

5 g Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther wurden mit circa 15 g absolutem Alkohol in einem Kölbchen auf dem Wasserbad erwärmt. Der zunächst entstandene dicke Brei wurde bald dünnflüssig und nach wenigen Minuten hatte sich alles zu einer dunklen Flüssigkeit gelöst, aus welcher sich beim Erkalten eine reichliche Menge eines krystallisirten Körpers abschied. Nach mehrmaligem Auswaschen mit kaltem Alkohol blieben nahezu 1,5 g gelber Krystallnädelchen von dem Aussehen und den Eigenschaften des *Chinondihydrürdicarbonsäureäthers* zurück. Das während des Kochens entweichende farblose Gas ertheilte der in einer vorgelegten Flasche befindlichen Luft eine braunrothe und einer Lösung von Eisenvitriol eine tief schwarzbraune Färbung, bestand also wenigstens theilweise aus Stickoxyd.

Der Schmelzpunkt des in gröfserer Menge dargestellten und zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirten gelben Körpers wurde zu 132,5° gefunden, stimmt also genügend mit dem Schmelzpunkt (133°) des von Herrmann beschriebenen, vom Succinylobernsteinsäureäther durch den Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff unterschiedenen Chinondihydrürdicarbonsäureäthers überein. Die Verbrennung ergab freilich einen nicht unerheblich zu niedrigen Gehalt an Kohlenstoff :

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$	Gefunden
C	56,69	55,45
H	5,51	5,65.

Der Körper wurde daher in Kalilauge gelöst, mit Kohlensäure ausgefällt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das so behandelte Präparat schmolz bei 132° und erwies sich bei der Elementaranalyse noch kohlenstoffärmer als vorher : gefunden C = 55,12 pC., H = 5,59 pC. Die Verunreinigung wird also aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure gleichfalls ausgefällt. Um jeden Zweifel an der Identität des gelben

Körpers mit dem Chinondihydrürdicarbonsäureäther völlig zu beseitigen, wurde das aus dem Nitrosokörper gewonnene Product mit dem nach der Vorschrift von Herrmann aus Succinylobernsteinsäureäther bereiteten direct verglichen. In der alkoholischen Lösung entstand auf Zusatz von Eisenchlorid genau die gleiche, tiefgrüne Färbung; die aus der frisch bereiteten alkalischen, mit Essigsäure bis zur eben beginnenden Trübung versetzten Lösung durch Metallsalze erhaltenen Niederschläge*) waren bei beiden Präparaten identisch: prächtig morgenroth durch Chlorcalcium, rothgelb durch schwefelsaures Magnesium **), gelb durch Chlorbaryum.

Einwirkung von Wasser auf Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther.

a) *In der Wärme.* — 5 g Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther wurden mit etwa 20 cbcm Wasser übergossen und auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Es trat momentan eine starke Gasentwicklung ein und binnen weniger Augenblicke hatte sich alles zu einer rothen Flüssigkeit gelöst. Das entweichende Gas gab sich bei einem besonderen Versuch durch die weifse Fällung, welche es in vorgelegtem Barytwasser verursachte, als Kohlensäure zu erkennen. Die rothe Flüssigkeit, auf welcher ölige Tropfen schwammen, wurde auf dem Wasserbad eingeengt; sie nahm eine immer dunkler werdende Färbung an und schied immer mehr des jetzt zu Boden sinkenden Oels ab. Der Rest des Wassers wurde im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Aus der zurückbleibenden schwarzbraunen schmierigen Masse sublimirten beim Erwärmen auf dem Wasserbad zwischen zwei Uhrgläsern äufserst zarte farblose centimeterlange Nädelchen, welche sich

*) Herrmann, Habilitationsschrift, Seite 47.

) Wedel, Ann. Chem. **219, 79.

als stickstoffhaltig erwiesen und bei der Elementaranalyse mit der Formel $C_5H_9NO_3$ genügend übereinstimmende Resultate ergaben :

1. 0,1829 g gaben 0,3079 CO_2 und 0,1089 H_2O.
2. 0,1116 g „ 11,0 cbcm N bei 740 mm und 14°.
3. 0,1910 g „ 18,1 „ „ „ 759 „ „ 8,5°.

	Berechnet für $C_5H_9NO_3$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	45,80	45,91	—	—
H	6,87	6,62	—	—
N	10,69	—	11,28	11,41
O	36,64	—	—	—

Auch durch siedenden Petroleumäther liefs sich der Körper den Schmieren entziehen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte er in schönen farblosen Nädelchen aus.

Abgesehen von der Sublimirbarkeit bei Wasserbadwärme und der Löslichkeit in Petroleumäther, worüber in der zugänglichen Literatur eine Bemerkung nicht gefunden wurde, stimmen alle an diesem Zersetzungsproducte des Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthers beobachteten Eigenschaften mit denjenigen des zuerst von Victor Meyer und J. Züblin *) als α-Nitrosopropionsäureäther beschriebenen, neuerdings **) als *α-Oximidopropionsäureäther* erkannten Körpers überein. Verschiedene Präparate schmolzen innerhalb der Grenzen von 95 und 96,5°; V. Meyer und J. Züblin geben 94°, V. Meyer und A. Janny ***) 95° an.

Behufs weiterer Identificirung wurde der α-Oximidopropionsäureäther nach der von H. Gutknecht †) beschriebenen Methode in die zugehörige Säure übergeführt, welche, wie

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 693.

) Daselbst **15, 1527, 3072.

***) Daselbst **15**, 1528.

†) Daselbst **13**, 1117.

Meyer und Janny*) gelegentlich hervorheben, an ihren charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt wird. Das plötzliche Ausfallen des Körpers aus seiner ätherischen Lösung, wenn dieselbe durch Eindampfen concentrirt wird, wurde auch an der dem Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther entstammenden Säure beobachtet; beim Erhitzen in der dünnwandigen Capillare trat, genau wie dies a. a. O. von der α-Oximidopropionsäure beschrieben wird, bei 177° unter stürmischer Gasentwicklung totale Zersetzung ein.

Der Zersetzung des Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthers durch Wasser in der Wärme kann nach dem Gesagten durch die Gleichung :

$$C_{12}H_{14}N_2O_8 + 2H_2O = \underset{\alpha\text{-Oximidopropionsäureäther}}{2C_5H_9NO_3} + 2CO_2$$

Ausdruck verliehen werden.

b) *Bei gewöhnlicher Temperatur.* — Läfst man Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit dem mehrfachen Gewicht Wasser stehen, so geht im Verlauf eines Tages alles in Lösung. Im Vacuum über Schwefelsäure läfst die röthlich gefärbte Flüssigkeit die unten genauer beschriebene *Oximidoätherbernsteinsäure*, $C_6H_9NO_5$, in reichlicher Menge auskrystallisiren. Der Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther hat also unter gleichzeitiger Spaltung des Moleculs die Elemente des Wassers aufgenommen :

$$C_{12}H_{14}N_2O_8 + 2H_2O = 2C_6H_9NO_5.$$

Die Bildung des α-Oximidopropionsäureäthers aus dem Dinitrosokörper und Wasser in der Wärme kann nunmehr als Folge weiterer Zersetzung der in erster Linie gebildeten Oximidoätherbernsteinsäure aufgefafst werden :

$$C_6H_9NO_5 = C_5H_9NO_3 + CO_2.$$

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1527.

Als bei einem Versuch in die wässerige Zersetzungsflüssigkeit des Dinitrosokörpers von neuem eine gröfsere Menge des letzteren eingetragen wurde, so dafs das Ganze einen dünnen Brei bildete, trat nach $^1/_4$ Stunde eine von bedeutender Wärmeentwicklung begleitete Reaction ein; die Masse quoll blasig auf; jedenfalls wurde unter Abspaltung von Kohlensäure ein grofser Theil des Dinitrosokörpers sofort in α-Oximidopropionsäureäther übergeführt.

In geringem Grad ist auch die bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich gehende Zersetzung mit Kohlensäureentwicklung verbunden.

Nach oben gebrachten Angaben blieb bei der Darstellung des Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthers die Ausbeute beständig unter 50 pC. der theoretisch berechneten Menge zurück, mit Ausnahme eines einzigen Falles, in welchem diese Grenze nur unbedeutend (um noch nicht 1 pC.) überschritten wurde. Vermuthlich wirkt das nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Succinylobern-steinsäureäther}}{C_{12}H_{16}O_6} + N_2O_3 = \underset{\text{Dinitrososuccinylo-bernsteinsäureäther}}{C_{12}H_{14}N_2O_8} + H_2O$$

primär gebildete Wasser auf einen Theil des Dinitrosokörpers zersetzend ein, so dafs nicht Dinitrosokörper und Wasser, sondern Dinitrosokörper und Oximidoätherbernsteinsäure entstehen :

$$2\,C_{12}H_{16}O_6 + 2\,N_2O_3 = C_{12}H_{14}N_2O_8 + 2\,C_6H_9NO_5.$$

Die letztere, resp. durch Abspaltung von Kohlensäure aus ihr gebildeter α-Oximidopropionsäureäther könnte dann unter der Einwirkung der salpetrigen Säure weiteren Veränderungen unterliegen. In unverändertem Zustand wenigstens wurden α-Oximidopropionsäureäther oder Oximidoätherbernsteinsäure im Filtrat vom Dinitrosokörper nicht gefunden.

Oximidoätherbernsteinsäure,

$$C_6H_9NO_5 = C_2H_2(NOH)\begin{cases}COOC_2H_5\\COOH\end{cases}.$$

Darstellung. — Die Zersetzung des Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthers durch Wasser ist stets von der Bildung rothbrauner schmieriger Massen begleitet, welche sich durch Umkrystallisiren nur schwer und unter grofsem Verlust von Substanz entfernen lassen. Eine einigermafsen befriedigende Ausbeute an Oximidoätherbernsteinsäure erhält man nach folgendem Verfahren.

Zu je 5 g Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther werden nicht mehr als 2 g Wasser gegeben; da der Dinitrosokörper vom Wasser nicht benetzt wird, tritt die Reaction, falls man nicht etwa beide geflissentlich miteinander verrührt, sehr langsam ein und schreitet nur allmählich durch die ganze Masse fort. Nach Verlauf von 24 Stunden findet man neben einer bräunlich gefärbten Krystallmasse noch unverändertes Ausgangsmaterial; man reibt beides zusammen und läfst abermals 24 Stunden stehen. Alsdann entfernt man die dicke braune Mutterlauge durch Abpressen oder Absaugen an der Wasserluftpumpe und trocknet über Schwefelsäure. Die Ausbeute an diesem sehr unreinen Rohproduct erreichte öfters nahezu das Gewicht des angewandten Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthers.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus der vierfachen Menge siedenden Chloroforms löst man die immer noch bräunliche Substanz in Aether, schüttelt mit Thierkohle bis zu völliger Entfärbung, filtrirt, engt die ätherische Lösung etwas ein und setzt eine reichliche Menge Benzol zu. Die Aethersäure krystallisirt dann bald in schönen farblosen Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte vom Gewicht des angewandten Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthers.

Ein auf diese Weise gewonnenes Präparat erweist sich jedoch ungeachtet seines schönen Aussehens noch keineswegs als reine Oximidoätherbernsteinsäure. Während letztere 41,14 pC. C enthalten soll, wurden bei der Verbrennung nur 40,10 pC. C gefunden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, Aether mit Benzolzusatz, Chloroform und dergl. wird der Kohlenstoffgehalt bisweilen noch weiter herabgedrückt; ein aus prächtigen, stark lichtbrechenden kleinen Säulen bestehendes Präparat ergab nur 38,39 pC. C. Gelegentlich der Darstellung von oximidoätherbernsteinsaurem Calcium (siehe dieses) aus solchem Rohmaterial stellte es sich heraus, dafs die so schwer zu entfernende Verunreinigung in einer nicht unbedeutenden Beimengung von Oximidobernsteinsäure besteht.

Reine Substanz wurde nur durch Umkrystallisiren des nach oben gegebener Vorschrift gewonnenen rein weifsen Präparats aus siedendem Benzol, in welchem dasselbe schwer löslich ist, gewonnen. Man bedarf der mehr als 70 fachen Menge des Lösungsmittels; beim Erkalten krystallisirt das meiste wieder aus. Zu den folgenden Analysen dienten Präparate verschiedener Darstellungen.

1. 0,2549 g gaben 0,3825 CO_2 und 0,1228 H_2O.
2. 0,2160 g „ 0,3220 „ „ 0,0977 „
3. 0,1782 g „ 12,7 cbcm N bei 746 mm und 14°.

	Berechnet für $C_6H_9NO_5$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	41,14	40,93	40,65	—
H	5,14	5,36	5,02	—
N	8,00	—	—	8,23
O	45,71	—	—	—

Eigenschaften. — Die Oximidoätherbernsteinsäure wird aus wässeriger Lösung in langen, büschelförmig gruppirten Nadeln, aus heifsem Chloroform in farblosen kleinen Säulen, aus siedendem Benzol in zarten, rosettenförmig gruppirten Blättchen erhalten, welche nach dem Trocknen eine schuppig-blätterige Masse von schwachem Perlmutterglanz darstellen.

In Wasser, Aether, Alkohol, heifsem Chloroform ist sie leicht löslich, in kaltem Chloroform und in siedendem Benzol schwer, in kaltem Benzol sowie in siedendem Petroleumäther sehr schwer oder unlöslich. Aus concentrirter ätherischer Lösung wird sie durch Benzol ausgefällt. Bei längerem Stehen an feuchter Luft zieht sie Feuchtigkeit an und färbt sich bräunlich.

Die Liebermann'sche Nitrosoreaction mit Phenol und Schwefelsäure giebt der Körper nicht. Sein Schmelzpunkt läfst sich nicht genau bestimmen, da bei demselben und theilweise schon unter demselben Zersetzung unter Bidung des leichter schmelzbaren α-Oximidopropionsäureäthers eintritt. Ein reines, aus Benzol umkrystallisirtes Präparat schmolz unter langsamem Aufschäumen bei 110 bis 111°; mit Oximidobernsteinsäure verunreinigte Substanz zeigt zuweilen einen höheren Schmelz- und Zersetzungspunkt. Die Aethersäure reagirt gegen Lackmus stark sauer und zersetzt kohlensauren Kalk und andere kohlensaure Salze mit Leichtigkeit.

Ihre mit Ammoniak genau neutralisirte wässerige Lösung giebt mit Calcium-, Baryum-, Kupfer-, Blei-, Mercuri- oder Mercurosalzen *keine* Niederschläge. Salpetersaures Silber verursacht in nicht zu verdünnten, schwefelsaures Zink in concentrirten Lösungen nach kurzer Zeit eine weifse krystallinische Fällung. Charakteristisch für die Aethersäure ist folgendes Verhalten: in der mit Ammoniak im Ueberschufs versetzten Lösung wird auf Zusatz von Chlorbaryum bei nicht allzugrofser Verdünnung durch kräftiges Schütteln ein kryptokrystallinischer weifser Niederschlag hervorgerufen. Derselbe besteht aus dem basischen Baryumsalz der Oximidoätherbernsteinsäure und wird durch Essigsäure leicht wieder gelöst.

Durch Alkalien wird die Oximidoätherbernsteinsäure bereits in der Kälte zu Salzen der später zu beschreibenden Oximidobernsteinsäure verseift. In der Wärme dagegen geht sie durch Abgabe von Kohlensäure mit aufserordentlicher

Leichtigkeit in α-Oximidopropionsäureäther über. Man braucht den Körper nur zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Wasserbad zu erwärmen, um nach kurzer Zeit ein Sublimat der feinen, in kaltem Benzol leicht löslichen Nädelchen des α-Oximidopropionsäureäthers zu erhalten. Auch wässerige Lösungen der Aethersäure werden schon bei sehr gelinder Wärme zersetzt; mit Benzol oder Chloroform dagegen kann der Körper ohne wesentliche Veränderung einige Zeit gekocht werden.

Salze der Oximidoätherbernsteinsäure.

Die Oximidoätherbernsteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen. In den Salzen der einen Reihe ist das Wasserstoffatom des Carboxyls, in denen der anderen Reihe aufser diesem auch noch das des Oximids der Oximidoätherbernsteinsäure durch Metall substituirt. Die ersteren mögen kurzweg als neutrale, die letzteren als basische Salze bezeichnet werden.

Neutrale Salze, $C_2H_2(NOH)\begin{cases}COOC_2H_5\\COOm^I\end{cases}$.

Das Studium der neutralen Salze der Oximidoätherbernsteinsäure war mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft, verursacht einestheils durch die erst spät erkannte Verunreinigung der Aethersäure mit Oximidobernsteinsäure, sowie die Geneigtheit der ersteren zur Bildung basischer Salze, anderntheils durch die geringe Widerstandsfähigkeit der Salze gegen Wärme. Aus letzterem Grund waren directe Krystallwasserbestimmungen nicht ausführbar, und mufste jedes Arbeiten mit warmen Lösungen vermieden werden.

Bei sehr vorsichtigem Erhitzen der Salze im Tiegel setzt sich am Deckel desselben ein weifses Sublimat ab, oder auch farblose Tröpfchen, welche nach Art des α-Oximidopropionsäureäthers leicht zu einer langnadelig-strahligen Masse erstarren. (Beobachtet beim Calcium-, Baryum-, Silber-, Zinksalz.) Das

vom Silbersalz herrührende Sublimat war, wie der Oximidopropionsäureäther, in Benzol leicht löslich und sublimirte, zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, gerade wie dieser, in feinen farblosen Nädelchen, deren Schmelzpunkt zu 94° bestimmt wurde; das Sublimat besteht demnach in der That aus α-Oximidopropionsäureäther.

Bei der Elementaranalyse wurden die Salze der alkalischen Erden im Porcellanschiffchen, mit einer Mischung von chromsaurem Blei und chromsaurem Kali überdeckt, verbrannt; das Erhitzen im Luftstrom wurde fortgesetzt, bis die Mischung vollkommen geschmolzen war.

Das *Ammoniumsalz*, $C_6H_8(NH_4)NO_5$, ist das am besten krystallisirende und am leichtesten in reinem Zustand zu gewinnende Salz der Oximidoätherbernsteinsäure. Es schied sich aus der mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung der Säure bei langsamem Eindunsten derselben an der Luft oder über Schwefelsäure in schönen farblosen Krystallen aus. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen zersetzt es sich bei ungefähr 145° unter schnellem Zusammenschmelzen und starkem Aufschäumen; theilweise Schmelzung findet jedoch schon unterhalb 130° statt. In Wasser ist es leicht löslich, in Alkohol nicht unlöslich. Die mit Alkohol abgespülten, über Schwefelsäure getrockneten Krystalle wurden analysirt.

0,2367 g gaben 0,3239 CO_2 und 0,1370 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_8(NH_4)NO_5$	Gefunden
C	37,50	37,32
H	6,25	6,42.

Das *Natriumsalz* fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der berechneten Mengen von Natrium und Oximidoätherbernsteinsäure in weifsen Flocken aus, welche an der Luft sehr schnell zerfliefsen. Im Vacuum über Schwefelsäure trocknete die so erhaltene Lösung zu einer scheinbar gummösen Masse ein, in welcher aber bei Zusatz eines Tropfens

Wasser kleine kugelige, sich schnell wieder lösende Krystallgruppen deutlich erkennbar wurden.

Magnesiumsalz. — Aus einer Lösung von Magnesia usta in der berechneten Menge Oximidoätherbernsteinsäure konnte beim Eindunsten über Schwefelsäure nur eine gummöse Masse erhalten werden. Wurde die letztere in Alkohol gelöst, so fiel auf Zusatz von Aether das Salz in weifsen Flocken aus, welche über Schwefelsäure getrocknet ein schmutzigweifses, stark Wasser anziehendes, auch in Alkohol lösliches Pulver darstellten.

Calciumsalz, $(C_6H_8NO_5)_2Ca + 2H_2O$. — 0,5 g der noch nicht durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol gereinigten Säure wurden in concentrirter wässeriger Lösung mit etwas weniger als der äquivalenten Menge frisch ausgeglühten und darauf mit Wasser gelöschten Aetzkalks versetzt. Nachdem derselbe in Lösung gegangen, wurde filtrirt und das Filtrat in den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt.

Schon nach einigen Minuten zeigten sich am Boden des Gefäfses kleine, einzeln auskrystallisirte Säulen; die Hauptmasse des Salzes dagegen schied sich erst bei längerem Stehen im Exsiccator über Nacht in kleinen warzenförmigen Gruppen aus, welche, als nun wieder Wasser zugegeben wurde, schnell in Lösung gingen, während die kleinen Säulen — 0,04 g — ungelöst zurückblieben. Nach Aussehen, Schwerlöslichkeit und Kalkgehalt sind letztere identisch mit dem unten beschriebenen Calciumsalz der Oximidobernsteinsäure, $C_4H_3CaNO_5 + 4H_2O$, welches 15,6 pC. Ca enthält, während jene 0,04 g bei der Analyse 16,2 pC. Ca ergaben. Bei einer anderen Darstellung wurde der Calciumgehalt einer Portion von beiläufig 0,035 g zu 15,8 pC. gefunden. Da bei einem mit reiner, aus Benzol umkrystallisirter Aethersäure angestellten Controlversuche sich kein oximidobernsteinsaures Calcium abschied, ist die Bildung des letzteren nicht in einer theilweisen Verseifung der Aether-

säure durch das angewandte Kalkhydrat, sondern in einer ursprünglichen Verunreinigung derselben mit Oximidobernsteinsäure zu suchen.

Aus der vom schwerlöslichen Salz abfiltrirten Lösung krystallisirte beim Stehen über Schwefelsäure das Salz $(C_6H_8NO_5)_2Ca + 2H_2O$ in kleinen, bis 2 mm im Durchmesser haltenden Gruppen aus, welche unter dem Mikroskop als schöne, stark gewölbte, aus schiefwinkelig umgrenzten Blättchen zusammengesetzte Rosetten erschienen. Dieselben wurden mit Alkohol und mit Aether abgespült und bis zur Annahme constanten Gewichts im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt.

1. 0,1586 g gaben nach dem Glühen 0,0208 CaO.
2. 0,1127 g „ „ „ „ 0,0150 „
3. 0,2045 g gaben bei der Verbrennung 0,2539 CO_2 und 0,0883 H_2O.

	Berechnet für $(C_6H_8NO_5)_2Ca + 2H_2O$	Gefunden		
		1.	2.	3.
Ca	9,43	9,38	9,50	—
C	33,96	—	—	33,86
H	4,71	—	—	4,80.

Zur zweiten Calciumbestimmung und zur Verbrennung diente ein und dasselbe Präparat.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, hygroskopisch, löslich auch in Alkohol.

Das *Baryumsalz* ist leicht löslich und sehr schwer zum Krystallisiren zu bringen. Im besten Fall schied es sich beim Stehen seiner aus äquivalenten Mengen von Aethersäure und Barythydrat gewonnenen Lösung über Schwefelsäure als weifse Masse aus, welche sich unter dem Mikroskop in ein unansehnliches Haufwerk feinster Fäserchen auflöste. In Alkohol ist es unlöslich. Durch Reiben wird es stark elektrisch. Der Verbrennung und Barytbestimmung nach lag kein ganz reines Product vor.

Das *Silbersalz,* $C_6H_8AgNO_5$, scheidet sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber zur concentrirten wässerigen Lösung

des Ammonium- oder Natriumsalzes als weifser Niederschlag ab. Verwendet man verdünntere Lösungen, so krystallisirt es in äufserst feinen, einzelnen oder büschelförmig vereinigten farblosen Nädelchen, mitunter auch in kleinen warzenförmigen, aus körnigen Krystallen zusammengesetzten Gruppen aus. — In Wasser ist es schwer löslich; die Lösung läfst sich auf dem Wasserbad nicht ohne Zersetzung einengen. Gegen Licht ist es wenig empfindlich; erst nach Tagen beginnt es sich violett zu färben. — Bei sehr vorsichtigem Anwärmen ist die Verbrennung im Porcellanschiffchen ausführbar; bei rascherem Erhitzen tritt plötzliche Zersetzung ein. Die zweite der unten angegebenen Silberbestimmungen wurde mit einem aus der Lösung freier Aethersäure durch Schütteln mit frisch bereitetem Silberoxyd und Auskrystallisirenlassen im Vacuum über Schwefelsäure gewonnenen Präparate ausgeführt.

1. 0,2356 g gaben bei der Verbrennung 0,2115 CO_2, 0,0618 H_2O und hinterliefsen 0,0908 Ag.
2. 0,1611 g gaben beim Glühen 0,0613 Ag.

	Berechnet für $C_6H_8AgNO_5$	Gefunden	
		1.	2.
C	25,53	24,48	—
H	2,84	2,91	—
Ag	38,30	38,54	38,05.

Das *Zinksalz*, $(C_6H_8NO_5)_2Zn$, fällt auf Zusatz einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Zink oder Chlorzink zur concentrirten wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes sofort oder nach wenigen Augenblicken aus. Verreibt man die nach obiger Formel berechnete Menge Zinkoxyd mit der concentrirten Lösung der Aethersäure, so quillt dasselbe stark auf, und man erhält nach einiger Zeit einen steifen Brei, bestehend aus den feinen mikroskopischen Nädelchen des Zinksalzes. Ein reines Product erhält man am besten auf folgende Weise. Die Aethersäure wird in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit der Lösung von annähernd

der berechneten Menge Chlorzink in Wasser versetzt. Beträgt die Gesammtmenge des Wassers in beiden Lösungen ungefähr das fünffache des Gewichts der angewandten Aethersäure, so beginnt nach wenigen Minuten die Ausscheidung des Zinksalzes in äufserst feinen, büschel- resp. kugelförmig aggregirten mikroskopischen Nädelchen. Nach einigen Stunden wäscht man mit wässerigem Alkohol aus und trocknet das rein weifse Präparat über Schwefelsäure. In Wasser ist das Salz, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, schwer löslich.

Die Verbrennung wurde im Porcellanschiffchen ausgeführt. Da sich die Substanz nur gegen Ende der Verbrennung vorübergehend bräunte, war zu einer Reduction von Zinkoxyd und damit verbundener Verflüchtigung von Zink wohl kaum Anlafs gegeben.

1. 0,2244 g gaben bei der Verbrennung 0,2845 CO_2 und 0,0826 H_2O und hinterliefsen 0,0444 ZnO, dessen Gewicht nach nochmaligem Glühen im Schiffchen vor dem Gebläse keine Abnahme zeigte.
2. 0,1045 g eines anderen Präparats hinterliefsen nach vorsichtigem Erwärmen und darauf folgendem Glühen 0,0206 ZnO, dessen Gewicht sich bei weiterem Glühen nicht mehr änderte.

	Berechnet für $(C_6H_8NO_5)_2Zn$	Gefunden	
		1.	2.
C	34,87	34,58	—
H	3,87	4,09	—
Zn	15,74	15,88	15,82.

Basische Salze, $C_2H_2(NOm^I)\begin{cases}COOC_2H_5\\COOm^I\end{cases}$.

In den oben beschriebenen „neutralen“ Salzen erscheinen auf den ersten Blick die sauren Eigenschaften der Aethersäure vollständig aufgehoben. Von kohlensauren Salzen wird durch die Aethersäure nur soviel zersetzt, als zur Bildung neutraler oximidoätherbernsteinsaurer Salze nothwendig ist;

das Ammoniumsalz, das Calciumsalz u. s. w. zeigen gegen Lackmus neutrale Reaction.

Dafs nichtsdestoweniger in den neutralen Salzen noch ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden ist, beweisen die folgenden Versuche, bei welchen durch Hinzufügen eines zweiten Aequivalents der Basis zu den Lösungen der neutralen Salze alkalisch reagirende „basische“ Salze erhalten wurden.

Calciumsalz. — Versetzt man eine wässerige Lösung von Oximidoätherbernsteinsäure mit dem Doppelten derjenigen Menge von Kalkhydrat, welche zur Bildung des neutralen Salzes ausreicht, so geht bei einigem Umrühren sämmtlicher Kalk in Lösung. Hierfür sind a priori zwei Erklärungen möglich :

entweder erfolgt die Lösung, weil das überschüssige Kalkhydrat die Aethersäure verseift und ein neutrales, lösliches Calciumsalz einer zweibasischen, vier Atome Kohlenstoff enthaltenden Oximidobernsteinsäure bildet;

oder es tritt Lösung ein infolge der Bildung eines löslichen basischen oximidoätherbernsteinsauren Calciums, welches Calcium an Stelle des Oximidwasserstoffatoms der Oximidoätherbernsteinsäure enthält.

Dafs in Wirklichkeit der letztere Fall eintritt, die Lösung also nicht erst Folge einer Verseifung ist, beweist die Analyse des aus der frisch bereiteten Lösung durch Alkohol ausgefällten Niederschlags.

0,0632 g gaben nach dem Glühen 0,0157 CaO.

0,1723 g „ bei der Verbrennung 0,1765 CO_2 und 0,0637 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_7CaNO_5 + 2H_2O$	Gefunden
Ca	16,06	17,74
C	28,90	27,94
H	4,42	4,11.

Eine genaue Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den berechneten war nach der Art der Darstellung des Salzes wohl kaum zu erwarten; nichtsdestoweniger schliefsen diese Zahlen die Annahme, dafs hier ein vier Atome Kohlenstoff haltendes Calciumsalz vorliege, aus.

Beim Reiben wird das trockene weifse Pulver elektrisch, so dafs die Theilchen desselben nach allen Seiten auseinanderstieben. Beim Erhitzen quillt es ähnlich dem Rhodanqueckssilber zu langen dicken Wulsten auf. In Wasser löste das durch Alkohol gefällte Präparat sich leicht, mit Zurücklassung eines allerdings unbedeutenden flockigen Niederschlags, vielleicht etwas Kalkhydrat; die zu hoch ausgefallene Kalkbestimmung könnte in diesem Umstand vielleicht ihre Erklärung finden.

Das *baryumoximidoätherbernsteinsaure Baryum*, $C_6H_7BaNO_5 + H_2O$, zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus. Filtrirt man die einem Moleculargewicht BaO entsprechende Menge bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Barytwassers in die Lösung eines Moleculargewichts Oximidoätherbernsteinsäure hinein und beginnt alsdann die klar gebliebene Flüssigkeit im verstopften Gläschen kräftig zu *schütteln*, so tritt in derselben binnen kurzer Zeit eine schnell sich verstärkende Trübung auf. Man läfst den dichten weifsen feinkrystallinischen Niederschlag sich absetzen und wäscht mit Wasser aus. Das zwischen Fliefspapier abgepreifste und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknete Präparat wurde der Analyse unterworfen. In Salzsäure löste es sich ohne eine Spur von Kohlensäureentwicklung klar auf, war also frei von kohlensaurem Baryum.

1. 0,1920 g gaben nach dem Glühen 0,1149 $BaCO_3$.
2. 0,1872 g gaben bei der Verbrennung 0,1473 CO_2 und 0,0491 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_7BaNO_5 + H_2O$	Gefunden	
		1.	2.
C	21,95	—	21,45
H	2,74	—	2,91
Ba	41,77	41,62	—

Unter dem Mikroskop erscheint das Salz in Form sehr kleiner farbloser, nicht klar durchsichtiger Blättchen von unbestimmter Umgrenzung; in Wasser ist es sehr schwer löslich; gegen Lackmus zeigt es alkalische Reaction.

Löst man das Salz in Chlorwasserstoffsäure und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des letzteren eine weifse Substanz, welche, aus siedendem Chloroform umkrystallisirt, die charakteristischen Eigenschaften *) der Oximidoätherbernsteinsäure zeigt.

Im Hinblick auf die aus der Existenz basischer Salze dieser Säure zu ziehenden Schlüsse (siehe unten) schien es nicht überflüssig, auf diese Weise direct den baryumhaltigen Niederschlag als Salz der unveränderten Aethersäure zu charakterisiren.

Unterläfst man es, nach dem Hineinfiltriren des Barytwassers in die Lösung der Aethersäure die Flüssigkeit zu schütteln, so erhält man nach einiger Zeit gröfsere Krystalle, welche nach Verbrennung und Barytbestimmung ebenfalls als basisches Baryumsalz, allerdings in unreinem Zustand, anzusehen sind. Ihre Schwerlöslichkeit scheint sie vor der beim entsprechenden Calciumsalz **) so leicht eintretenden Verseifung zu einem Salz der Oximidobernsteinsäure zu schützen.

Oximidobernsteinsäure,

$$C_4H_5NO_5 = C_2H_2(NOH)\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

1 Mol.-Gew. Oximidoätherbernsteinsäure in Wasser gelöst, wurde mit genau 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat, erhalten durch Auflösen der berechneten Menge Natrium in Alkohol, versetzt. Nach dreitägigem Stehen wurde durch salpetersaures

*) Zersetzungstemperatur; Löslichkeitsverhältnisse; Sublimation von α-Oximidopropionsäureäther beim Erwärmen auf dem Wasserbad.

**) Siehe Beschreibung des oximidobernsteinsauren Calciums unten.

Silber ein dicker weifser Niederschlag in der Flüssigkeit hervorgerufen. Derselbe stellte, der Reihe nach mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, das Silbersalz der Oximidobernsteinsäure in unreinem Zustand dar. Eine Analyse ergab 59,8 pC. Ag, als AgCl bestimmt, während sich auf Grund der Formel $C_4H_3Ag_2NO_5$ 61,1 pC. Ag berechnen. Auch bei langsamem und vorsichtigem Erhitzen explodirt das Salz mit Knall.

Um die freie Säure zu erhalten, wurde das Silbersalz mit der berechneten Menge Salzsäure zersetzt und die vom ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Es hinterblieben schöne grofse, aber bräunlich gefärbte Krystalle. Nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser lieferte kein weifseres Product. Die Substanz wurde deshalb in Aether gelöst, aus welchem sie nach Zusatz einer geringen Menge Petroleumäther sich sehr bald in kleinen farblosen Kryställchen ausschied.

0,1023 g gaben bei der Verbrennung 0,1214 CO_2 und 0,0349 H_2O.

	Berechnet für $C_4H_5NO_5$	Gefunden
C	32,65	32,37
H	3,40	3,79.

In Wasser und in Alkohol ist die Oximidobernsteinsäure leicht, in Aether schwerer, in Benzol, Chloroform, Petroleumäther sehr schwer oder unlöslich. Beim Erhitzen in der dünnwandigen Capillare tritt bei 126°, ohne dafs die Substanz vorher geschmolzen wäre, unter Aufschäumen Zersetzung ein. Im Gegensatz zu ihrem sauren Aether, welcher mit den meisten Metallen leicht lösliche Salze bildet, zeigt sich die Oximidobernsteinsäure zur Bildung schwer löslicher Salze geneigt. Die mit Ammoniak genau neutralisirte wässerige Lösung der Säure diente zu folgenden Versuchen, welche wegen Mangels an Material mit nur kleinen Flüssigkeitsmengen auf dem Uhrglase ausgeführt wurden.

Salpetersaures Silber und essigsaures Blei gaben dicke weifse Niederschläge; salpetersaures Quecksilberoxydul verursachte eine weifse, essigsaures Kupfer eine grüne, Eisenchlorid eine braune Fällung. Auf Zusatz von schwefelsaurem Cadmium krystallisirten aus ziemlich verdünnter Lösung binnen weniger Augenblicke kleine Nadelbüschel aus; schwefelsaures Zink und Chlorcalcium riefen, namentlich beim Reiben mit einem Glasstab, sehr bald eine krystallinische Ausscheidung hervor. — Chlorbaryum erzeugte keinen, Barytwasser aber oder Chlorbaryum mit Zusatz von Ammoniak sofort einen weifsen Niederschlag, wahrscheinlich ein basisches Barytsalz, analog dem baryumoximidoätherbernsteinsauren Baryum.

Ad. Müller*) hat aus Dioxyweinsäure, d. i. Tetraoxybernsteinsäure, mittelst der Hydroxylaminreaction eine Dioximidobernsteinsäure gewonnen, welche in ihrem Verhalten mit der eben beschriebenen Oximidobernsteinsäure manche Aehnlichkeit besitzt. Auch sie bildet ein beim Erhitzen mit Knall explodirendes Silbersalz und zersetzt sich bei fast derselben Temperatur (128 bis 130°). Mit Eisenvitriol und Natronlauge bildet die Dioximidobernsteinsäure nach Ad. Müller eine klare, tiefroth gefärbte Flüssigkeit; auch in diesem Punkt verhielt die Oximidobernsteinsäure sich analog : der Lösung ihres Ammoniumsalzes nämlich — mit freier Säure wurde der Versuch nicht ausgeführt — wird durch Eisenvitriol eine schön gelbe Färbung (gleich der einer wässerigen Lösung von dichromsaurem Kalium) ertheilt, welche auf Zusatz von Natronlauge bei klar bleibender Flüssigkeit in ein tiefes Rothbraun übergeht.

Von den Salzen der Oximidobernsteinsäure wurde nur das direct aus der Oximidoätherbernsteinsäure erhältliche,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2985.

schön krystallisirende, charakteristische Calciumsalz genauer untersucht.

Oximidobernsteinsaures Calcium, $C_4H_3CaNO_5 + 4H_2O$. Wenn man die durch Eintragen der berechneten Menge Kalkhydrat in die concentrirte wässerige Lösung von Oximidoätherbernsteinsäure bereitete Lösung des leicht löslichen basischen oximidoätherbernsteinsauren Calciums, anstatt sofort mit Alkohol auszufällen, sich selbst überläfst, so krystallisirt binnen 12 bis 24 Stunden in reichlicher Menge ein schwer lösliches Salz aus, dessen Analyse folgende Resultate ergab :

1. 0,2265 g gaben bei der Verbrennung 0,1537 CO_2 und 0,0913 H_2O.
2. 0,1679 g gaben nach dem Glühen 0,0362 CaO.

	Berechnet für $C_4H_3CaNO_5 + 4H_2O$	Gefunden	
		1.	2.
C	18,68	18,51	—
H	4,28	4,48	—
Ca	15,56	—	15,40.

Ohne Zweifel ist die Bildung des schwer löslichen Salzes aus dem leicht löslichen nach der Gleichung *) :

$$C_2H_2(NOca)\begin{Bmatrix} COOC_2H_5 \\ COOca \end{Bmatrix} + H_2O = C_2H_2(NOH)\begin{Bmatrix} COO \\ COO \end{Bmatrix}Ca + C_2H_5OH$$

erfolgt. — Man erhält, wenn man auf die angegebene Weise verfährt, kleine wasserklare Krystalle : sechsseitig umgrenzte kurze Säulen, deren eines, zu freier Ausbildung gelangtes Ende (das andere pflegt dem Boden des Gefäfses anzuliegen) meist eine mehrflächige Vertiefung aufweist. Eine schnellere Ausscheidung, aus einer übersättigten Lösung durch Umrühren mit einem Glasstab herbeigeführt, veranlafste die Bildung gestreckterer und zum grofsen Theil an den Enden eingekerbter kleiner Säulen. Löst man das Salz in verdünnter Salzsäure und neutralisirt alsdann mit Ammoniak, so krystalli-

*) 2 ca = Ca.

sirt es bald in feinen, zu kugeligen Gruppen vereinigten Nädelchen wieder aus.

Oximidobernsteinsäurediäthyläther,

$$C_2H_2(NOH)\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}.$$

Die Umsetzung von oximidoätherbernsteinsaurem Silber mit Jodäthyl beginnt fast augenblicklich. Nach einigen Stunden wurde die breiige Masse mit Aether ausgezogen, welcher bei freiwilligem Verdunsten eine hellrothbraune, dickliche, sauer reagirende Flüssigkeit hinterliefs. Diese wurde nochmals mit Aether aufgenommen und wiederholt mit geringen Mengen Wasser ausgeschüttelt : die Eigenschaften — Färbung und Reaction — des nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebenen Products waren dieselben wie vorher; ein nicht unbedeutender Theil hatte sich in dem zum Ausschütteln verwendeten Wasser gelöst.

0,2124 g gaben 0,3675 CO_2 und 0,1248 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{13}NO_5$	Gefunden
C	47,29	47,19
H	6,40	6,53.

Der Oximidobernsteinsäurediäthyläther bewirkt, mit einer Lösung von kohlensaurem Kali auf dem Uhrglase verrieben, kein Aufbrausen, trotz seiner sauren Reaction gegen befeuchtetes Lackmuspapier. Wohl aber löst er sich in Kalilauge sowie in Barytwasser beim Umrühren auf.

Zur Constitution der Aethersäure, $C_6H_9NO_5$.

Im Vorstehenden ist der als Spaltungsproduct des Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthers auftretende Körper $C_6H_9NO_5$ als Oximidoätherbernsteinsäure beschrieben worden. In der That, die fragliche Verbindung ist, da sie unter Abspaltung von 1 Mol. CO_2 leicht in α-Nitrosopropionsäureäther übergeht,

als ein carboxylirter α-Nitrosopropionsäureäther, oder, was dasselbe besagt, als eine Nitrosoätherbernsteinsäure :

$$C_2H_3NO\begin{cases}COOC_2H_5\\COOH\end{cases}$$

zu betrachten.

Nun wird aber ein Derivat der Isobernsteinsäure von der Formel :

$$1)\quad CH_3 . CNO\begin{cases}COOC_2H_5\\COOH\end{cases}$$

ebensowohl im Stande sein, durch Abspaltung von Kohlensäure α-Nitrosopropionsäureäther, $CH_3 . CNOH . COOC_2H_5$, zu liefern, wie ein von der normalen Bernsteinsäure sich ableitender Körper folgender Zusammensetzung :

$$2)\quad \begin{matrix}CHNO . COOC_2H_5\\|\\CH_2 . COOH\end{matrix} .$$

Die Entscheidung darüber, welche von diesen beiden für die Aethersäure in Betracht zu ziehenden Formeln die richtige ist, konnte erst von weiteren Versuchen erwartet werden.

Lag in der That ein Isobernsteinsäurederivat vor — was bei der Leichtigkeit, mit welcher die Abspaltung von Kohlensäure aus der fraglichen Verbindung sich vollzieht, ganz wohl annehmbar erschien — so mufste der aus dem Silbersalz derselben mittelst Jodäthyl leicht erhältliche (oben als Oximidobernsteinsäurediäthyläther beschriebene) Aether $C_8H_{13}NO_5$ identisch sein mit einem Nitrosoisobernsteinsäurediäthyläther :

$$CH_3 . CNO\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5,\end{cases}$$

welcher eventuell aus Isobernsteinsäurediäthyläther durch Einwirkung von salpetriger Säure hätte gewonnen werden können.

Isobernsteinsäureäther wurde nach bekannter Vorschrift aus Natriummalonsäureäther und Jodmethyl dargestellt. Der alkoholischen Lösung des Isobernsteinsäureäthers (1 Mol.-Gew.) wurde alsdann Natrium (1 At.-Gew.), ebenfalls in Alkohol

gelöst, zugesetzt und nun gasförmige salpetrige Säure bis zur eben eintretenden Neutralität der Flüssigkeit eingeleitet. Jetzt wurde ohne weiteres mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt; derselbe hinterliefs beim Verdunsten schöne weifse Krystallnadeln, bestehend aus dem leicht zu erkennenden α-Nitrosopropionsäureäther.

Es war also partielle Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure gleichzeitig eingetreten und somit durch den Versuch nichts entschieden *).

Die Frage, um die es sich handelt, hat ihre Lösung schliefslich in Folge einer genaueren Untersuchung der Salze der Aethersäure $C_6H_9NO_5$ gefunden. Während nämlich ein Nitrosoisobernsteinsäuremonäthyläther, welcher bei seiner Zersetzung α-Nitrosopropionsäureäther liefert, nur eine wahre Nitrosoverbindung sein kann, wird nach den Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern in einem Aether der Nitrosonormalbernsteinsäure mit aller Wahrscheinlichkeit ein Oximidokörper zu vermuthen sein. Falls es also gelang, die Säure $C_6H_9NO_5$ mit Sicherheit als Oximidoverbindung zu erkennen, so war dieselbe damit zugleich als Derivat der normalen Bernsteinsäure von der Formel :

$$\begin{array}{l} CNOH \,.\, COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \,.\, COOH \end{array}$$

genügend charakterisirt.

Schon die Löslichkeit des Aethers dieser Säure in wässerigen Alkalien konnte für die Existenz eines Oximidwasserstoffatoms in der Verbindung sprechen, doch war die Mög-

---

*) Es bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Bemerkung, dafs durch diesen einzigen, in bestimmt definirter Absicht unternommenen Versuch das Resultat der von V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 611, in Aussicht gestellten Untersuchung über das Verhalten der Isobernsteinsäure gegen salpetrige Säure in keiner Weise präjudicirt erscheinen soll.

lichkeit nicht ausgeschlossen, dafs das Alkali erst in Folge vielleicht schnell eintretender Verseifung lösend wirke. Dagegen läfst sich die Bildung *basischer Salze* der Aethersäure $C_6H_9NO_5$, insbesondere des charakteristischen Baryumsalzes, nur dann verstehen, wenn man dem letzteren die durch die Formel :

$$\left.\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C{=}NO \\ | \\ CH_2 \,.\, COO \end{array}\right\} Ba,$$

der ersteren demnach die in dem Symbole :

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{array}$$

zum Ausdruck gelangende rationelle Zusammensetzung zuerkennt, also ein durch Metalle vertretbares Oximidwasserstoffatom in derselben annimmt.

Der Succinylobernsteinsäureäther ein Paradicarbonsäureäther.

Die Spaltung des Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthers durch Wasser in Oximidoätherbernsteinsäure liefert nun auch den Beweis von der Natur des Succinylobernsteinsäureäthers als eines Paradicarbonsäureäthers.

Zunächst läfst die Gröfse der Ausbeute an roher Oximidoätherbernsteinsäure darüber keinen Zweifel zu, dafs die Spaltung des Dinitrosokörpers sich in der That auf Grund der schon früher gegebenen Gleichung :

$$C_{12}H_{14}N_2O_8 + 2\,H_2O = 2\,C_2H_3NO\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COOH \end{cases}$$

unter Bildung *zweier* Molecule Aethersäure aus je *einem* Molecul Dinitrosokörper vollzieht, so dafs also die bei geringerer Ausbeute vielleicht mögliche Annahme, der Nitrosobernsteinsäuremonäthyläther sei erst in secundärer Reaction aus in erster Linie etwa nach der Gleichung :

$$C_{12}H_{14}N_2O_8 + 2\,H_2O = C_2H_3NO\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + C_2H_3NO\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

gebildetem Nitrosobernsteinsäurediäthyläther hervorgegangen, ausgeschlossen erscheint.

Der in der Einleitung schematisch angedeutete und nur für ein Paraderivat mögliche Zerfall des Moleculs Succinylobernsteinsäureäther in *zwei gleiche Molecule eines Monäthyläthers* hat sich also unter der Einwirkung des Wassers, wenn auch nicht am Succinylobernsteinsäureäther selbst, so doch am Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther de facto vollzogen und kann nunmehr folgendermafsen formulirt werden :

$$COOC_2H_5 \cdot C_2H_2NO\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_2H_2NO \cdot COOC_2H_5 + 2\,H_2O$$

$$= 2\,C_2H_3NO\begin{cases}COOC_2H_5\\COOH\end{cases}.$$

Ein Dinitrososubstitutionsproduct eines Orthodicarbonsäureäthers von der Formel :

$$C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_2H_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

hätte ein Molecul freier Säure neben einem Molecul eines Diäthyläthers liefern müssen. Der sogenannte Succinylobernsteinsäureäther ist also ein Paradicarbonsäureäther von der Zusammensetzung :

$$\begin{matrix}COOC_2H_5{-}CH{-}CO{-}CH_2\\\qquad\quad|\qquad\quad|\\\qquad CH_2{-}CO{-}CH{-}COOC_2H_5\end{matrix}$$

und würde nach Herrmann*) somit die rationelle Bezeichnung „Chinontetrahydrürparadicarbonsäureäther“ verdienen**).

---

* Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1413.

**) Hiernach darf der früher erwähnten Bildung des Succinylobernsteinsäureäthers aus Bromacetessigäther durch die Gleichung :

$$\begin{matrix}C_2H_5OCO\\|\\CH_2[Br]{-}CO{-}CH[H]\\CH[H]{-}CO{-}CH_2[Br]\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\CH_2{-}CO{-}CH\\|\qquad|\\CH{-}CO{-}CH_2\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + 2\,HBr$$

Zur Constitution des Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthers.

Da der Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther beim Erwärmen mit Wasser in Kohlensäure und α-Nitrosopropionsäureäther zerfällt, kann seine Zusammensetzung nur der Formel :

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5\text{–}CNO\text{–}CO\text{–}CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2\text{–}CO\text{–}CNO\text{–}COOC_2H_5 \end{array}$$

entsprechen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Succinylobernsteinsäureäther unterliegt also der Wasserstoff des in dem letzteren enthaltenen Methins, CH, nicht der des Methylens, CH_2, der Substitution durch Nitrosyl.

Der Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther ist demgemäfs, wenngleich seine Spaltungsproducte sich als Oximidoverbindungen erweisen, als ein *wahrer* Nitrosokörper anzusprechen. Sein Verhalten gegen Phenol und Schwefelsäure, mit welchen er die Liebermann'sche Reaction giebt, sowie gegen siedenden Alkohol, durch welchen Stickoxyd aus ihm entbunden wird, steht mit dieser Thatsache in guter Uebereinstimmung.

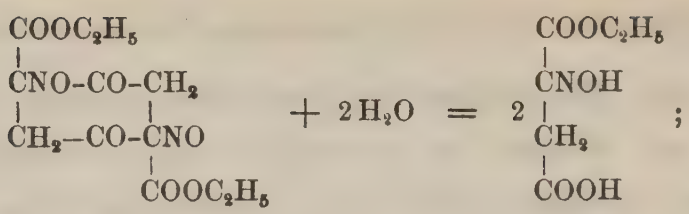
Ihren endgiltigen Ausdruck findet die Spaltung des Dinitrosokörpers unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente des Wassers nunmehr in der folgenden Gleichung :

---

resp., wenn man Duisberg's Formel für den Bromacetessigäther vorzieht, durch das Schema :

$$\begin{array}{l} \qquad\quad COOC_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ CH_2[H]\text{-}CO\text{-}CH[Br] \\ CH[Br]\text{-}CO\text{-}CH_2[H] \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} \qquad\quad COOC_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ CH_2\text{-}CO\text{-}CH \\ | \qquad | \\ CH\text{–}CO\text{-}CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \quad + \; 2\,HBr$$

Ausdruck verliehen werden. Die Vorstellung, welche sich Conrad und Guthzeit (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1553) über diesen Vorgang machen, wird damit im Wesentlichen bestätigt.



die Zersetzung greift also an derjenigen Stelle ein, an welcher zwei zum gröfsten Theil durch negative Radicale gesättigte Kohlenstoffatome an einander gebunden auftreten, einer Stelle also, welche, nach analogen Vorgängen zu urtheilen, von vornherein als der geeignetste Angriffspunkt für eine Spaltung durch Wasser erscheinen mufs.

Interessant ist die in Rede stehende Reaction überdies insofern, als durch sie aromatische und fette Nitrosoverbindungen, eigentliche Nitrosoverbindungen und Oximidoverbindungen zu einander in Beziehung gebracht werden.

Das Widerstreben der Fettkörper, wahre Nitrosoverbindungen zu bilden, gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher dies bei den Körpern der aromatischen Reihe geschieht, tritt hier besonders deutlich hervor; der Succinylobernsteinsäureäther, in seiner Constitution den aromatischen Körpern nahe verwandt, liefert mit salpetriger Säure einen wahren Nitrosokörper, obgleich durch das in ihm enthaltene Methylen zur Bildung eines Oximidokörpers Gelegenheit gegeben wäre. Sobald aber der Zerfall in das Bernsteinsäurederivat erfolgt, vollzieht sich auch die Umwandlung von Nitrosyl in Oximid.

Wenn im Vorstehenden der Succinylobernsteinsäureäther als ein Paradicarbonsäureäther charakterisirt worden ist, so hat damit die von Herrmann ausgesprochene Vermuthung, dafs dieser Körper kein einfaches Derivat der Bernsteinsäure sei, mit anderen Worten, dafs er das Radical Succinyl als solches nicht enthalte, ihre Bestätigung gefunden.

Während aber Herrmann seine Vermuthung zum guten Theil aus der Vergeblichkeit der bisherigen Versuche, den

Succinylobernsteinsäureäther in Bernsteinsäure zurückzuverwandeln, herleitete, zeigt nun die unter der Einwirkung des Wassers stattfindende Zersetzung des Dinitrososuccinylobernsteinsäureäthers, wie sich dennoch die Rückbildung eines Bernsteinsäurederivats aus dem Succinylobernsteinsäureäther, und zwar in einem der Synthese dieses Körpers aus dem Bernsteinsäureäther durchaus correspondirenden analytischen Processe, mit Leichtigkeit zu vollziehen vermag.

Die Synthese wird durch die Wirkung des elektropositiven Natriums eingeleitet; die Disposition zu genau entsprechender Zersetzung dagegen durch den Eintritt eines elektronegativen Radicals, des Nitrosyls, in das aus jener Synthese hervorgegangene Molecul hervorgerufen.

Der Succinylobernsteinsäureäther erweist sich somit auf's neue als Vermittler zwischen den beiden sonst so scharf geschiedenen Klassen der fetten und aromatischen Verbindungen; unter den ächten Derivaten des Benzols wenigstens sucht man vergebens nach einem Analogon für eine so glatte und durchsichtige Spaltung des ihnen in gleicher Weise wie dem Succinylobernsteinsäureäther zu Grunde liegenden Complexes von sechs Kohlenstoffatomen.

Nach A. Geuther*) und W. Wedel**) ist Hydroxyl im Succinylobernsteinsäureäther enthalten. Derselbe würde demgemäfs nicht als Chinontetrahydrürdicarbonsäureäther, sondern als Hydrochinondihydrürdicarbonsäureäther aufzufassen sein. Mit Rücksicht auf die Parastellung der Carbäthoxyle kann ihm in diesem Fall nur eine der beiden folgenden Formeln entsprechen :

---

*) Ann. Chem. **219**, 119 ff.

) Daselbst **219, 88.

1) $$\begin{array}{l} CH_2\text{–}COH\text{=}C\text{–}COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5\text{–}C\text{=}\!=\!COH\text{–}CH_2 \end{array} ;$$

2) $$\begin{array}{l} CH\text{=}COH\text{–}CH\text{–}COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5\text{–}CH\text{–}COH\text{=}CH \end{array} .$$

Die im Vorstehenden beschriebenen Reactionen des Succinylobernsteinsäureäthers und seines Nitrosoderivats würden alsdann freilich etwas schwieriger zu erklären sein. Es sei nur angedeutet, dafs ohne intermoleculare Umlagerung die Bildung des Dinitrosokörpers aus einer der Formel 1 entsprechend zusammengesetzten Substanz nicht möglich ist, während umgekehrt nach Formel 2 wohl diese Reaction, nicht aber die Spaltung in Oximidoätherbernsteinsäure einfach zu erklären ist.

Vielleicht möchte, in Rücksicht auf diese Verhältnisse, die Annahme einige Wahrscheinlichkeit für sich haben, dafs sich im Molecul des Succinylobernsteinsäureäthers — ähnlich wie in demjenigen des Acetessigäthers gelegentlich gewisser Condensationsvorgänge *) — mit gröfster Leichtigkeit Atomverschiebungen von CO–CH zu COH=C und umgekehrt vollziehen, in Folge deren er einmal als der Dicarbonsäureäther des Chinontetrahydrürs, $C_6H_4O_2 . H_4$, das anderemal als der des Hydrochinondihydrürs, $C_6H_4(OH)_2 . H_2$, reagirt.

---

*) A. Hantzsch, Ann. Chem. **222**, 42.

Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium in Graz.

Ueber die Synthese einer neuen vierbasischen Säure und einer Isomeren der Aconitsäure;

von *G. Schacherl.*

(Eingelaufen den 27. März 1885.)

I*).

Die Einwirkung halogensubstituirter mehrbasischer Säuren auf Natriummalonsäureäther ist bis jetzt noch wenig studirt und die in dieser Richtung bisher angestellten Versuche sind mit Derivaten des Malonsäureesters selbst ausgeführt worden. Dahin gehört die Darstellung des Acetylentetracarbonsäureesters**) aus Natriummalonsäureester und Chlormalonsäureester, des Dicarbontetracarbonsäureesters***) durch Wechselwirkung von 2 Mol. Natriumchlormalonsäureester, ferner die Darstellung des Propargylpentacarbonsäureesters †) durch Einwirkung von Chloräthenyltricarbonsäureester auf Natriummalonsäureester.

Es schien nun von Interesse, die Einwirkung von Aethern solcher halogensubstituirten mehrbasischen Säuren, die nicht als Abkömmlinge des Malonsäureäthers aufzufassen sind, auf den Natriummalonsäureäther zu studiren. Die Brommaleïnsäure beziehungsweise deren Aether war nun zu diesen Versuchen besonders geeignet, da, abgesehen von den neu zu

*) Der I. Theil dieser Arbeit wurde im Mai 1884 der hohen philosophischen Facultät der Universität Graz behufs Erlangung der venia legendi vorgelegt.

) Conrad und Bischoff, diese Annalen **214, 68.

***) Conrad und Guthzeit, diese Annalen **214**, 76.

†) Bischoff und Emmert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1108.

erhaltenden Verbindungen, diese Reaction geeignet schien, die noch streitige Constitution der Brommaleïnsäure aufzuklären.

Während nämlich Fittig*) der genannten Säure die Formel :

$$\begin{array}{l} CHBr-COOH \\ | \\ =C-COOH \end{array}$$

giebt, schreibt Anschütz**) derselben die Formel :

$$\begin{array}{l} CH-COOH \\ \| \\ CBr-COOH \end{array}$$

zu.

Durch Eintritt des Maleïnsäurerestes in die Malonsäure mufste eine Säure von der Zusammensetzung $C_7H_6O_8$ erhalten werden, die wie alle Derivate der Malonsäure beim Erhitzen CO_2 abspaltet. Die neu entstehende Säure von der Formel $C_6H_6O_6$ konnte nun mit der Aconitsäure identisch oder nur isomer sein. Ist Fittig's Constitutionsformel der Brommaleïnsäure richtig, so müfste die neue Säure unter allen Umständen von der wahren Aconitsäure verschieden sein, im anderen Fall, bei Annahme der von Anschütz aufgestellten Formel war es höchst wahrscheinlich, dafs, falls nicht moleculare Umlagerung erfolgte, Aconitsäure erhalten werde.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Brommaleïnsäureäthers diente die Dibrombernsteinsäure. Dieselbe wurde theils nach der von Kekulé***) angegebenen, zum Theil nach der von mir †) angedeuteten Methode dargestellt. Die Umwandlung der Dibrombernsteinsäure in Brommaleïnsäure geschah durch mehrstündiges Kochen derselben mit Wasser ††).

---

*) Diese Annalen **188**, 101.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12, 2284.

***) Diese Annalen **117**, 120.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 637.

††) Petri, diese Annalen **195**, 62.

Der Aether wurde in der üblichen Weise durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure erhalten. Nach erfolgter Sättigung wurde mit Wasser vermischt, das abgeschiedene schwere Oel mittelst eines Scheidetrichters abgesondert, mit Natriumdicarbonatlösung entsäuert und dann im luftverdünnten Raum destillirt. Der Siedepunkt lag bei 140 bis 150° unter einem Druck von 25 mm.

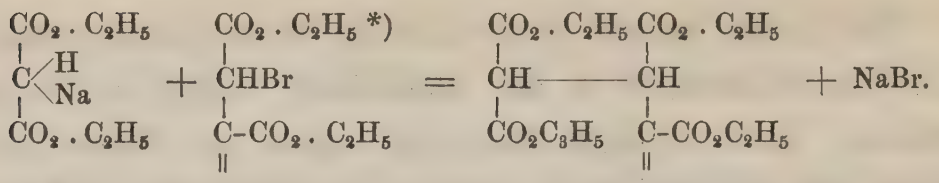
Malonsäureäthyläther (86,5 g) wurde mit einer Lösung von Natriumäthylat (12,5 g Natrium in der nöthigen Menge absoluten Alkohols) in einem Kolben zusammengebracht und letzterer mit einem Rückflufskühler verbunden. Durch einen Tropftrichter wurde die berechnete Menge des Brommaleïnsäureäthers (136 g) langsam einfliefsen gelassen. Die Reaction trat sofort unter Abscheidung von Bromnatrium ein und verlief unter beträchtlicher Temperaturerhöhung, die sich bis zum Aufkochen des Gemisches steigerte, wenn eine etwas gröfsere Menge des Aethers auf einmal eingetragen wurde. Um die Umsetzung zu vervollständigen, wurde zuletzt eine halbe Stunde im Wasserbad erwärmt und dann der überschüssige Alkohol abdestillirt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser vermischt, das abgeschiedene schwere braune Oel mittelst eines Scheidetrichters abgezogen und im luftverdünnten Raum destillirt. Die Hauptmenge siedete bei 220 bis 230° unter einem Druck von 40 mm.

Die Analyse dieses Products ergab :

0,1976 g lieferten 0,3946 CO_2 und 0,1208 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$	Gefunden
C	54,53	54,46
H	6,68	6,80.

Wie die Analyse zeigt, ist also die Umsetzung zwischen dem Brommaleïnsäureäther und dem Natriummalonsäureäther in dem erwarteten Sinn erfolgt nach der Gleichung :



Die neue Verbindung, die ich *Propargylentetracarbonsäureäthyläther* nennen will, ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, specifisch schwerer als Wasser und ist isomer mit dem vor Kurzem von Conrad und Guthzeit**) erhaltenen Dicarboxylglutaconsäureester. Letztere Verbindung unterscheidet sich aber wesentlich von dem von mir erhaltenen Propargylentetracarbonsäureäther. Beim Verseifen nämlich spaltet der Dicarboxylglutaconsäureester 2 Mol. CO_2 ab und giebt eine Säure $C_5H_6O_4$, die Glutaconsäure; aus dem Propargylentetracarbonsäureäther hingegen erhält man leicht und ohne Abspaltung von Kohlensäure die freie Säure, beziehungsweise Salze derselben. Die Verarbeitung des Aethers wurde Anfangs in der Weise vorgenommen, dafs derselbe mit Alkohol verdünnt und mit einer concentrirten Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natronhydrat vermischt wurde. Unter heftigem Aufkochen fand die Verseifung statt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlorbaryumlösung versetzt, wobei sich ein amorpher Niederschlag ausschied, der gewaschen und bei 60 bis 70° getrocknet wurde. Von dem trockenen Niederschlag wurde eine Barytbestimmung ausgeführt und das gesammte Salz dann mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde von dem gebildeten Baryumsulfat abfiltrirt und im Vacuum verdunstet. Die syrupdicke dunkelgefärbte Flüssigkeit schied erst nach langem Stehen Krystalle ab, die zwischen Papier gepreſst, in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt wurden.

---

*) Fittig's Formel.

) Diese Annalen **222, 249.

Die nunmehr schwach gelblich gefärbte Lösung lieferte über Schwefelsäure verdunstet farblose Krystalle, die nochmals umkrystallisirt vollkommen rein waren. Späterhin wurde das Verfahren etwas modificirt, um rascher zu reiner Säure zu gelangen. Es wurden 46 g des Aethers mit etwa dem halben Volumen Alkohol gemischt, dann 26 g reines Natronhydrat in wenig Wasser gelöst zugesetzt. Nach beendigter Verseifung wurde Salzsäure tropfenweise bis zur deutlich sauren Reaction zugefügt. Die Flüssigkeit schied sich hierbei in zwei Schichten, eine obere alkoholische, dunkel gefärbte und eine untere wässerige, farblose, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrte. Ein kleiner Theil der krystallinischen Substanz wurde zum Zweck der Analyse umkrystallisirt, die Hauptmenge in Wasser gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chlorbaryum gefällt. Das amorphe Barytsalz war vollkommen weifs und gab getrocknet und mit der berechneten Menge von Schwefelsäure zersetzt eine farblose Lösung der freien Säure, die im Exsiccator verdunstet sofort farblose Krystalle lieferte. Durch einmaliges Umkrystallisiren wurden dieselben völlig rein erhalten.

Die Analyse ergab :

0,2907 g lieferten 0,3492 CO_2 und 0,1046 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_6O_8 + 2\,H_2O$	Gefunden
C	33,06	32,76
H	3,94	4,00.

Ueber Schwefelsäure bleibt das Gewicht der Säure völlig constant, bei 100° hingegen verliert sie ihr Krystallwasser vollständig. 0,7630 g nahmen bei 100° um 0,1100 g an Gewicht ab, entsprechend einem Verlust von 14,32 pC.; für 2 Mol. H_2O berechnet 14,17 pC.

Die Analyse der wasserfreien Säure lieferte folgende Zahlen :

0,2415 g gaben 0,3393 CO_2 und 0,0626 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_6O_8$	Gefunden
C	38,52	38,31
H	2,75	2,88.

Diese Zahlen stimmen völlig für die erwartete Propargylentetracarbonsäure.

Die krystallwasserhaltige Säure ist leicht in grofsen Prismen zu erhalten, die in Wasser und Alkohol leicht, in absolutem Aether schwieriger löslich sind. Einer concentrirten wässerigen Lösung entzieht jedoch Aether die Säure. Erhitzt man die von Krystallwasser befreite Propargylentetracarbonsäure im Capillarröhrchen, so beginnt sie bei 191° zu schmelzen, unter Entwicklung von Kohlensäure.

Die früher erwähnte, beim Verseifen des Aethers erhaltene krystallinische Substanz erwies sich als ein saures Natronsalz.

1. 0,3940 g lieferten 0,2823 CO_2 und 0,1568 H_2O.
2. 0,3190 g gaben 0,1575 Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_7H_3O_8Na_3 + 8\,H_2O$	Gefunden	
		1.	2.
C	19,61	19,54	—
H	4,44	4,43	—
Na	16,14	—	16,01.

Das saure propargylentetracarbonsaure Natron ist in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heifsem leicht löslich und krystallisirt in aus kleinen prismatischen Kryställchen zusammengesetzten Krusten.

Das Barytsalz, wie oben erwähnt durch Fällen der mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösung des Natronsalzes erhalten, ist wasserhaltig. Bei 100° entweicht nur ein Theil desselben, wie aus folgender Analyse hervorgeht :

1. 0,3241 g gaben 0,1975 CO_2 und 0,0440 H_2O.
2. 0,1436 g lieferten 0,1305 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_7H_2O_8Ba_2 + 1^1/_2\,H_2O$	Gefunden	
		1.	2.
C	16,29	16,62	—
H	0,97	1,51	—
Ba	53,23	—	53,45.

Durch Fällen des mit Ammoniak übersättigten Natronsalzes mit Chlorcalcium wurde ein Niederschlag erhalten, der beim Kochen krystallinisch wurde. Das Calciumsalz enthält Krystallwasser, welches selbst bei 200° noch nicht vollständig entweicht. Da bei so hoher Temperatur eine Zersetzung nicht ausgeschlossen schien, so wurde das über Schwefelsäure getrocknete Salz analysirt.

1. 0,1815 g lieferten 0,1395 Calciumsulfat.
2. 0,3230 g „ 0,2475 „

	Berechnet für $C_7H_2O_8Ca_2 + 3^1/_2 H_2O$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Ca	22,41	22,59	22,53.

Wird die Propargylentetracarbonsäure auf 180° erhitzt, so fängt sie an Kohlensäure abzuspalten. Bei 200° etwa ist die Zersetzung beendigt. Wenn man sehr kleine Mengen der Säure in einem Retörtchen erhitzt, so erhält man ein Destillat, das krystallinisch erstarrt. Bei Anwendung einigermafsen gröfserer Mengen wird jedoch die neugebildete Säure unter Verkohlung zersetzt, sobald die Temperatur von 250° überschritten wird. Man thut daher am besten, das Erhitzen im Luftbad vorzunehmen und zu unterbrechen, sobald die Kohlensäureentwicklung beendigt ist. Der erkaltete Retorteninhalt wird in heifsem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und verdunstet. Es scheiden sich hierbei warzenförmige Kryställchen ab, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Die Analyse dieser neuen Säure ergab :

0,3718 g Substanz lieferten 0,5624 CO_2 und 0,1186 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_6O_6$	Gefunden
C	41,37	41,25
H	3,45	3,55.

Die neue Säure, die ich vorläufig *Pseudoaconitsäure* nennen will, ist von der natürlichen Aconitsäure verschieden. Letztere schmilzt bei 186 bis 187°, während die Pseudoaconit-

säure bei 217° schmilzt. Ebenso ist dieselbe gänzlich verschieden von der Trimethylentricarbonsäure von Conrad und Guthzeit *), die bei 184° unter Abspaltung von CO_2 schmilzt. Eine Vergleichung dieser Säure mit der Aceconitsäure Baeyer's **), sowie mit der Carboxyglutaconsäure (Isaconitsäure), von der nur der Aethyläther ***) dargestellt ist, ist wegen Mangel an genaueren Angaben in der bezüglichen Literatur nicht möglich und mufs einer späteren Untersuchung vorbehalten werden.

Versetzt man die mit Ammoniak übersättigte Lösung der Pseudoaconitsäure mit Chlorbaryum, so fällt ein Niederschlag heraus, der beim Kochen krystallinisch wird. Dieses Barytsalz bei 150° bis zum constanten Gewicht getrocknet ergab :

0,2320 g des Salzes lieferten 0,2095 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$	Gefunden
Ba	53,34	53,11.

Es liegt demnach ein neutrales Salz der Pseudoaconitsäure vor.

II.

Da beim Aetherificiren von Maleïnsäure in alkoholischer Lösung durch Chlorwasserstoff, wie Ossipoff †) nachgewiesen hat, eine Umwandlung der genannten Säure in die isomere Fumarsäure, beziehungsweise Bildung von Fumarsäureäther stattfindet, eine analoge Umwandlung nach Anschütz ††) der Aether der Maleïnsäure sowohl als auch der Aether der Brommaleïnsäure durch freies Jod erfährt, so

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1186.

) Diese Annalen **135, 309.

***) Conrad und Guthzeit, diese Annalen **222**, 255.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2095.

††) Daselbst **12**, 2282 u. f.

schien es nicht unmöglich, dafs der von mir erhaltene Brommaleïnsäureäther in Wirklichkeit der isomere Bromfumarsäureäther war. Es wurde deshalb Brommaleïnsäureäther aus brommaleïnsaurem Silber und Jodäthyl *) dargestellt und dieser auf Natriummalonsäureäther einwirken gelassen.

Brommaleïnsäure (Schmelzpunkt 128°) wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt, der krystallinische Niederschlag ausgewaschen und getrocknet. Das trockene Silbersalz wurde mit etwas molecularem Silber in einen Kolben gebracht, dieser mit einem Rückflufskühler verbunden und nun Jodäthyl, welches unmittelbar vorher über fein vertheiltes Silber destillirt und völlig farblos war, mit absolutem Aether verdünnt einfliefsen gelassen. Die Reaction wurde Anfangs durch Abkühlen gemäfsigt, zuletzt durch gelindes Erwärmen im Wasserbad zu Ende geführt. Der gebildete Brommaleïnsäureäther wurde dem Jodsilber durch absoluten Aether entzogen, letzterer im Wasserbad verdunstet und das rückständige Oel im verdünnten Raum destillirt. Die Hauptmenge des Brommaleïnsäureäthers siedete bei 140 bis 143° unter einem Druck von 20 mm. 51 g Malonsäureäther wurden mit 7,5 g Natrium in absolutem Alkohol gelöst zusammengebracht und 80 g Brommaleïnsäureäther einfliefsen gelassen. Nach beendigter Reaction wurde mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel gesondert und im verdünnten Raum destillirt. Die Hauptmenge siedete bei 210 bis 220° unter einem Druck von 20 mm. Diese Fraction wurde nochmals destillirt und der bei 220 bis 225° unter einem Druck von 40 mm übergehende Antheil gesondert aufgefangen. Der erhaltene schwach gelblich gefärbte Propargylentetracarbonsäureäther wurde analysirt.

*) Anschütz, a. a. O.

0,1529 g lieferten 0,3031 CO_2 und 0,0900 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$	Gefunden
C	54,53	54,06
H	6,68	6,55.

Der Aether wurde in der früher geschilderten Weise verseift und dann durch Zusatz von Salzsäure das saure Natronsalz abgeschieden. Ein kleiner Theil dieses Salzes wurde durch Umkrystallisiren gereinigt; dasselbe hatte völlig das Aussehen wie das früher erhaltene Salz.

0,3150 g Natronsalz lieferten 0,1560 Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_7H_3O_8Na_3 + 8H_2O$	Gefunden
Na	16,14	16,06.

Da das amorphe Barytsalz schwer auszuwaschen ist, so wurde die Hauptmenge des Natronsalzes in Wasser gelöst, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und siedend mit Chlorcalcium gefällt, das krystallinische Kalksalz gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse des Salzes ergab :

1. 0,2248 g gaben 0,1959 CO_2 und 0,0509 H_2O.
2. 0,1684 g lieferten 0,1284 $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_7H_2O_8Ca_2 + 3^1/_2 H_2O$	Gefunden	
		1.	2.
C	23,52	23,76	—
H	2,52	2,52	—
Ca	22,41	—	22,42.

Aus dem Kalksalz wurde die Säure durch Zusatz der berechneten Menge titrirter Schwefelsäure abgeschieden, die Lösung vom Calciumsulfat getrennt, verdunstet und zur Entfernung der geringen Menge gelösten Gypses mit Aetherweingeist behandelt und filtrirt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittel wurde Wasser zugesetzt und krystallisiren gelassen. Die Säure enthielt Krystallwasser.

Die Analyse ergab :

0,1489 g der krystallisirten Säure lieferten 0,1805 CO_2 und 0,0523 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_6O_8 + 2H_2O$	Gefunden
C	33,06	33,06
H	3,94	3,91.

0,4581 g verloren bei 100° 0,0649 g an Gewicht = 14,16 pC.; für $2H_2O$ berechnet 14,17 pC.

0,2197 g der wasserfreien Säure gaben 0,3096 CO_2 und 0,0548 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_6O_8$	Gefunden
C	38,52	38,43
H	2,75	2,78.

Die wasserfreie Säure beginnt im Capillarröhrchen erhitzt bei 192° zu schmelzen, unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure.

Wird die so erhaltene Propargylentetracarbonsäure im Luftbad auf 180 bis 190° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt ist, die rückständige Säure in Wasser gelöst, entfärbt und krystallisiren gelassen, so erhält man warzenförmig gruppirte Krystalle, die sich im Aussehen von der früher geschilderten Pseudoaconitsäure nicht unterscheiden.

Die Analyse ergab :

0,1803 g lieferten 0,2726 CO_2 und 0,0579 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_6O_6$	Gefunden
C	41,37	41,23
H	3,45	3,57.

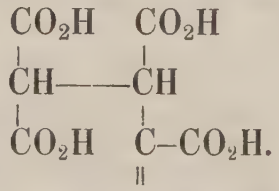
Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 216°.

Ueberblickt man die Resultate der vorstehenden Untersuchung, so sieht man, dafs die Propargylentetracarbonsäuren, die durch Einwirkung des nach zwei verschiedenen Methoden dargestellten Brommaleïnsäureäthers auf Natriummalonsäureäther erhalten wurden, identisch sind, wie aus nachfolgender Tabelle, welche die Zusammensetzung, den Krystallwassergehalt, sowie die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Verbindungen enthält, hervorgeht :

	I. *)	II. **)
Propargylentetracarbonsäure, aus Wasser krystallisirt	$C_7H_6O_8 + 2H_2O$ verliert das Krystallwasser bei 100°	$C_7H_6O_8 + 2H_2O$ verliert das Krystallwasser bei 100°
Verhalten der wasserfreien Säure beim Erhitzen in der Capillarröhre	beginnt bei 191° zu schmelzen, unter Entwicklung von CO_2	beginnt bei 192° zu schmelzen, unter Entwicklung von CO_2
Saures Natriumsalz	$C_7H_3O_8Na_3 + 8H_2O$	$C_7H_3O_8Na_3 + 8H_2O$
Neutrales Kalksalz, über Schwefelsäure getrocknet	$C_7H_2O_8Ca_2 + 3^1/_2 H_2O$ krystallinischer Niederschlag	$C_7H_2O_8Ca_2 + 3^1/_2 H_2O$ krystallinischer Niederschlag
Aus der Propargylentetracarbonsäure entstandene Pseudoaconitsäure	$C_6H_6O_6$ Schmelzpunkt 217°	$C_6H_6O_6$ Schmelzpunkt 216°

Es hat demnach bei der Darstellung des Brommaleïnsäureäthers durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure keine moleculare Umlagerung in den isomeren Bromfumarsäureäther (Isobrommaleïnsäureäther) stattgefunden.

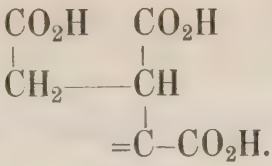
Die Constitution der Propargylentetracarbonsäure und der Pseudoaconitsäure läfst sich vorläufig noch nicht mit voller Bestimmtheit feststellen. Nimmt man Fittig's Constitutionsformel der Brommaleïnsäure an, so käme der Propargylentetracarbonsäure folgende Zusammensetzung zu :



Da der Austritt von CO_2 bei der Bildung von Pseudoaconitsäure jedenfalls aus dem Malonsäuremolecul erfolgt, so müfste die genannte Säure folgende Constitution besitzen :

*) Die im I. Theil dieser Arbeit untersuchten Verbindungen.

**) Die im II. Theil beschriebenen Körper.



Endgültig wird sich diese Frage erst entscheiden lassen, wenn die bereits begonnenen Versuche mit dem isomeren Bromfumarsäureäther beendigt sein werden.

Schliefslich mag bemerkt werden, dafs Brommaleïnsäureäther mit Isobernsteinsäureäther und Natrium heftig reagirt, und dafs nach dem Verseifen des resultirenden Aethers eine krystallisirbare Säure erhalten wird, deren Untersuchung im Zug ist.

Mit dem II. Theil dieser Untersuchung beschäftigt, gelangte ich zur Kenntnifs der Arbeit von W. H. Perkin jr.: „über die Einwirkung von Dibrombernsteinsäureäther auf Malonsäureäther“ *). Die von dem genannten Forscher dargestellte Trimethylentetracarbonsäure und die Trimethylentricarbonsäure besitzen dieselbe Zusammensetzung wie die von mir erhaltene Propargylentetracarbonsäure beziehungsweise Pseudoaconitsäure, sind jedoch in allen ihren Eigenschaften von letzteren verschieden.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1652.

Ueber das Reten;

von *Eugen Bamberger* und *Sam. C. Hooker.*

(Mittheilung a. d. chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. zu München.)

(Eingelaufen den 17. März 1885.)

Der jetzt unter dem Namen Reten bekannte Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ wurde im Theer harzreicher Hölzer im Jahre 1858 *) von Knaus aufgefunden und gleichzeitig von Fritzsche**) in Petersburg und von Fehling***) in Stuttgart einer wissenschaftlichen Untersuchung unterzogen, ohne dafs einer von beiden das richtige Atomverhältnifs von Kohlenstoff und Wasserstoff ermittelt hätte. Dies gelang Fritzsche†) erst zwei Jahre später; zu gleicher Zeit entdeckte er das Reten — dieser Name wird jetzt zum ersten Mal von ihm angewendet — auch in der Natur als Begleiter des Fichtelits, welcher sich auf Fichtenstämmen eines Torflagers bei Redwitz in Baiern findet, ferner als Bestandtheil des Erdharzes, welches man in Kiefern eines bei Uznach im Canton St. Gallen gelegenen Braunkohlenlagers gefunden und gleichzeitig mit einem zweiten Kohlenwasserstoff (den Fritzsche für Fichtelit hält) als Scheererit beschrieben hatte; endlich fand Fritzsche das Reten identisch mit dem Erdharz, welches, von Fichtenstämmen der Torfmoore von Holtegaard in Dänemark stammend, unter dem Namen Phylloretin Erwähnung gefunden hatte.

*) Diese Annalen **106**, 388.

) Daselbst **109, 250.

***) Daselbst **106**, 388.

†) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1860, 475; Journ. f. prakt. Chem. **82**, 321.

Sechs Jahre vergehen nach dem Erscheinen dieser sorgfältigen Arbeit, in welcher Fritzsche übrigens nicht nur die empirische Formel, sondern auch die Moleculargröfse richtig ableitet, ohne dafs uns der Name Reten in der Literatur begegnet. Erst im Jahre 1866 in Berthelot's *) berühmter Abhandlung über die Wirkung hoher Temperaturen auf Kohlenwasserstoffe finden wir das Reten aufgeführt unter den Zersetzungsproducten des Acetylens bei einer bis zum Erweichen des Glases gesteigerten Temperatur, eine Angabe, die der Verfasser im folgenden Jahre widerrief. Aus der Thatsache, dafs Reten mit Wasserstoff durch glühende Röhren geleitet Anthracen **) liefert, schliefst Berthelot, dafs es dem Anthracen homolog sei; eine Ansicht, welche er ein Jahr später dahin präcisirt, dafs es sich zum Cumol verhalte, wie das Anthracen zum Toluol, somit als Tetramethylanthracen aufzufassen sei. Diese theoretischen Speculationen, deren Irrigkeit in der folgenden Abhandlung nachgewiesen werden wird, waren um so gewagter, als das geringe Experimentalmaterial, welches sie zur Grundlage hatten, pyrogenetischer Natur war.

Die im Jahre 1869 ***) von Wahlforfs veröffentlichte Arbeit, deren Ausgangsmaterial finnischer Holztheer bildete, bezeichnet insofern einen wichtigen Fortschritt in der Geschichte des Retens, als wir darin zum ersten Mal einem Oxydationsproduct begegnen, welches der Verfasser als Dioxyretisten bezeichnet und dem er die Formel $C_{16}H_{14}O_2$ beilegt. Wie man sieht, leitet sich dasselbe nicht vom Reten selbst, sondern von dem „Retisten" $C_{16}H_{14}$, einem um zwei Kohlenstoffatome

---

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1866, 517, 547.

**) Diese Angabe bedarf wohl einer Controle.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1869, 501; Zeitschr. f. Chem. 1869, 73.

ärmeren Kohlenwasserstoff ab, welchen er bei der Einwirkung glühenden Zinkstaubs auf das Dioxyretisten isolirt zu haben glaubte.

Die nächstfolgende und letzte *) (vor der von dem einen **) von uns publicirten erschienene) Abhandlung, welche das Reten zum Gegenstand hat, die eingehendste, welche wir darüber besitzen, hat Å. G. Ekstrand zum Verfasser. Dieser arbeitete mit einem Material, welches den zuletzt übergehenden dickflüssigen, beim Erkalten zu einer körnigen Masse, dem sogenannten Theertalg, erstarrenden Oelen einer schwedischen Theerdestillerie entstammte. Der wesentlichste Theil von Ekstrand's Arbeit (in welcher man aufserdem eine sorgfältige Beschreibung einer Anzahl Chlor-, Brom- und Sulfoderivate des Retens findet) bezieht sich auf das Dioxyretisten. Durch die Einwirkung von rothglühendem Baryumhydrat erhielt er zwei Körper von den Formeln $C_{22}H_{22}O$ resp. $C_{21}H_{24}$; durch Brom ein Derivat von der Zusammensetzung $C_{40}H_{31}Br_4O_5$ und durch Zinkstaub in der Hitze ein Gemenge von Reten und einem zweiten Kohlenwasserstoff, welches Wahlforfs irrthümlicher Weise für einheitlich gehalten und als „Retisten" beschrieben habe. Diese complexen Zersetzungserscheinungen, besonders die Rückbildung von Reten durch Zinkstaub, lassen sich nach Ekstrand's Meinung nicht mit der einfachen Formel des Dioxyretistens $C_{16}H_{14}O_2$ in Einklang bringen, sondern deuten auf eine sehr complicirte Zusammensetzung hin. Ueber die chemische Natur des Dioxyretistens wird in der Abhandlung gelegentlich bemerkt, dafs sie „etwas an die der Chinone erinnere". Das Reten selbst sei

---

*) Diese Annalen **185**, 75.

) E. Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 453.

Berthelot's und seinen eigenen Beobachtungen zufolge vielleicht als Dixylyläthylen $C_{16}H_{16}\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}$ aufzufassen *).

Theoretischer Theil.

A.

Den Ausgangspunkt meiner Versuche bildete das Dioxyretisten. Aus Gründen, welche später Erwähnung finden werden, wurde zunächst die empirische Formel des Dioxyretistens festgestellt.

Dabei stellte sich heraus, dafs die bisher angenommene Formel $(C_{16}H_{14}O_2)^n$ aus unrichtigen Analysen abgeleitet ist; alle bisher ausgeführten Verbrennungen ergaben etwa ein Procent Kohlenstoff zu wenig, welches Deficit man nur vermeiden kann, wenn man die Substanz (von der nur wenig anzuwenden ist) innig mit gepulvertem Bleichromat mischt und im Sauerstoffstrom auf die höchste Temperatur, die der Verbrennungsofen giebt, erhitzt. Auf diese Weise ergab sich als die wahre Formel des Dioxyretistens $C_{18}H_{16}O_2$.

Bisher leitete man das Dioxyretisten, da man ihm die Formel $C_{16}H_{14}O_2$ gab, von dem sogenannten „Retisten" ab, einem Kohlenwasserstoff, welcher 2 Kohlenstoffatome weniger als das Reten hat; durch die neue Formel dagegen erscheint es als Substitutionsproduct des Retens selbst und die Bezeichnung „Dioxyretisten" verliert damit ihre Berechtigung; wir werden von jetzt ab den Namen „Retenchinon" anwenden, indem wir die Resultate der später mitzutheilenden Experimentaluntersuchung bezüglich der Nomenclatur antecipiren.

---

*) Seitdem hat Ekstrand eine Erwiderung auf meine in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 453 publicirte Abhandlung veröffentlicht. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 692.

Bamberger.

Die Frage nach der chemischen Function der Sauerstoffatome liefs sich durch einige Condensationsvorgänge endgültig entscheiden. Bei der Einwirkung des Hydroxylamins wird ein Sauerstoffatom durch Oximid (N–OH) ersetzt und es entsteht ein Körper von der Formel $(C_{16}H_{16})\begin{matrix}C{=}NOH\\C{=}O\end{matrix}$ nach der Gleichung :

$$(C_{16}H_{16})\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix} + H_2NOH = (C_{16}H_{16})\begin{matrix}C{=}NOH\\CO\end{matrix} + H_2O.$$

Diese Reaction beweist die Anwesenheit einer Carbonylgruppe im Retenchinon; bezüglich der Function des zweiten Sauerstoffatoms giebt uns das Verhalten des Retenchinons gegen Orthophenylendiamin Auskunft. Letzteres reagirt damit im Sinn folgender Gleichung :

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}(C_{16}H_{16}) = C_6H_4\begin{matrix}N{=}C\\N{=}C\end{matrix}(C_{16}H_{16}) + 2H_2O.$$

Nun hat Hinsberg gezeigt, dafs Körper, welche sich nach dem Schema obiger Gleichung bilden und welche er mit dem Gattungsnamen der „Chinoxaline“ bezeichnet, nur aus denjenigen Diketonen entstehen, deren Carbonyle in directer Bindung sind. Die Reaction gegen o-Phenylendiamin weist also auf die Anwesenheit und die benachbarte Stellung zweier CO-Gruppen im Retenchinon, auf eine Constitution ähnlich der des Phenanthrenchinons.

Es sei gestattet, an eine Anzahl der dem letzteren eigenthümlichen Reactionen zu erinnern. Nach Zincke's Beobachtungen wird bei der Einwirkung des Ammoniaks in der Kälte ein Sauerstoffatom durch den Ammoniakrest $(NH)^{II}$ ersetzt; schweflige Säure reducirt das Phenanthrenchinon — wie wir aus Graebe's Arbeiten wissen — zu einem um zwei Wasserstoffatome reicheren Hydrochinon, welches unter intermediärer Bildung eines Zwischenproducts, des Chinhydrons, sich leicht in das Chinon zurückoxydiren läfst; Natriumamalgam wirkt merkwürdigerweise oxydirend auf Phenanthrenchinon

unter Bildung von Diphensäure, während glühender Zinkstaub Rückbildung von Phenanthren zur Folge hat. Ferner haben uns Friedländer's Untersuchungen gelehrt, dafs das Phenanthrenchinon bei der Einwirkung siedender Kalilauge die Elemente des Wassers aufnimmt und zu Diphenylenglycolsäure wird, welche durch geeignete Oxydationsmittel in Diphenylenketon übergeht. Dieses wird je nach der Art des angewendeten Agens entweder zu Fluorenalkohol oder zu Fluoren reducirt.

Alle diese Reactionen des Phenanthrenchinons haben wir in gleicher Weise mit dem Retenchinon wiederholen können. Die Analogie zwischen Phenanthren- und Reten-Chinon tritt deutlich in folgender tabellarischen Nebeneinanderstellung hervor :

Phenanthrenchinon :	*Retenchinon* :
$C_6H_4\text{-}CO$ / $C_6H_4\text{-}CO$	$(C_{16}H_{16})$ $-CO$ / $-CO$
Phenanthrenchinonimid	Retenchinonimid
$C_6H_4\text{-}C:NOH$ / $C_6H_4\text{-}CO$	$(C_{16}H_{16})$ $-C:NOH$ / $-CO$
Phenanthrenchinoxim	Retenchinoxim
$C_6H_4\text{-}C.OH$ / $C_6H_4\text{-}C.OH$	$(C_{16}H_{26})$ $-C.OH$ / $-C.OH$
Phenanthrenhydrochinon	Retenhydrochinon
$C_6H_4\text{-}C:N$ / $C_6H_4\text{-}C:N$ C_6H_4	$(C_{16}H_{16})$ $-C:N$ / $-C:N$ C_6H_4
Phenanthrenchinoxalin	Retenchinoxalin
$C_6H_4\text{-}COOH$ / $C_6H_4\text{-}COOH$	$(C_{16}H_{16})$ $-COOH$ / $-COOH$ (?)
Diphensäure	Retendiphensäure
$C_6H_4\text{-}CH$ / $C_6H_4\text{-}CH$	$(C_{16}H_{16})$ $-CH$ / $-CH$
Phenanthren	Reten
C_6H_4 / C_6H_4 $C(OH).COOH$	$(C_{16}H_{16})C(OH).COOH$
Diphenylenglycolsäure	Retenglycolsäure

$\langle C_6H_4 \rangle CO$	$(C_{16}H_{16})CO$
Diphenylenketon	Retenketon
$\langle C_6H_4 \rangle CH \cdot OH$	$(C_{16}H_{16})CH \cdot OH$
Fluorenalkohol	Retenfluorenalkohol
$\langle C_6H_4 \rangle CH \cdot OC_2H_3O$	$(C_{16}H_{16})CH \cdot OC_2H_3O$
Acetat	*Acetat*
$\langle C_6H_4 \rangle CH_2$	$(C_{16}H_{16})CH_2$
Fluoren	Retenfluoren.

Die Analogie gilt nicht nur für die Zusammensetzung und die genetischen Beziehungen der in der Tabelle aufgeführten Körper, sondern in manchen Fällen auch für die physikalischen Eigenschaften, Schmelzpunkte, Krystallhabitus, Farbe, Löslichkeit u. s. w.; nur darin unterscheiden sich beide Reihen, dafs die Phenanthrenderivate mühelos darzustellen und von grofser Beständigkeit sind, während die Bildung der entsprechenden Glieder der Retenreihe meist an bestimmte, sehr genau zu beobachtende Versuchsbedingungen geknüpft ist und ihre Reindarstellung der grofsen Unbeständigkeit wegen viel Vorsicht erheischt.

Die auffallende Analogie des Retenchinons mit dem Phenanthrenchinon rechtfertigt die Annahme, dafs die beiden Carbonylgruppen, deren directe Bindung Gegenstand des früher erbrachten Beweises war, die Functionen einer Seitengruppe besitzen, da ihre Stabilitätsverhältnisse — wie ein Blick auf die Tabelle lehrt — principielle Unterschiede von denen der Benzolkerne zeigen. Wir schreiben daher jetzt die Formel des Retenchinons $n\,C_{16}H_{16}\langle \begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}$.

Es erübrigt, die Frage nach dem Werth von n, nach der Gröfse des Chinonmoleculs zu beantworten.

Der Nachweis zweier benachbarter Carbonylgruppen im Retenchinon macht die einfache Formel $C_{16}H_{16}(C_2O_2)$ von vorn-

herein wahrscheinlich; andernfalls müfste man die Anwesenheit von mindestens 4 CO-Gruppen annehmen, von denen je zwei unmittelbar mit einander verbunden sind.

Einen strengen Beweis zu Gunsten der durch die Formel $C_{16}H_{16}(C_2O_2)$ ausgedrückten Moleculargröfse haben wir durch die Dampfdichtebestimmung eines in nächster Beziehung zum Retenchinon stehenden Körpers, des Retenfluorens erbracht; dieselbe ergab die Formel $(C_{16}H_{16})CH_2$. Auf directem Weg läfst sich das Moleculargewicht des Chinons nicht bestimmen, da dasselbe nicht unzersetzt verdampft.

B.

Wir treten nun der Frage näher, in welche Bestandtheile der zweiwerthige Atomcomplex $(C_{16}H_{16})^{II}$ aufzulösen ist, welcher im Retenchinon mit den zwei Carbonylen verbunden ist. Wir baben diese Frage durch fortgesetzten Abbau des Chinonmoleculs, welcher auf dem Weg successive erfolgender Oxydationen erreicht wird, entscheiden können.

Durch Oxydation des Retenchinons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung resultirt eine Säure $C_{17}H_{14}O_4$; durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure aus dieser eine zweite $C_{15}H_8O_5$; durch schmelzendes Kali aus dieser eine dritte $C_{15}H_{10}O_6$, welche in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{10}$ zerlegt wurde; durch Natriumamalgam eine vierte $C_{15}H_{10}O_4$, welche mit Kalk destillirt einen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ liefert.

In diesen Körpern besitzen wir ausreichendes experimentelles Material, um den atomistischen Bau des Retenmoleculs zu erkennen.

Der Körper $C_{17}H_{14}O_4$, das erste Oxydationsproduct des Retenchinons in alkalischer Lösung, löst sich leicht in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak auf und enthält, wie aus der Analyse des Silbersalzes hervorgeht, ein Carboxyl. Seine

Formel ist also zu schreiben : $C_{16}H_{13}O_2.COOH$. Durch Einwirkung salzsauren Hydroxylamins entsteht daraus eine stickstoffhaltige einbasische Säure, von jener dadurch unterschieden, dafs Oximid (N–OH) an Stelle eines Sauerstoffatoms getreten ist. Aus dieser Reaction ist auf die Anwesenheit eines Carbonyls in der Säure $C_{17}H_{14}O_4$ zu schliefsen und ihre Formel nimmt die Gestalt an : $C_{15}H_{13}O.CO\}COOH$. Da die Chinongruppe $\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ unter der Einwirkung oxydirender Agentien leicht in Carbonyl CO übergeht (wie z. B. bei der Umwandlung des Phenanthrenchinons in Diphenylenketon und bei derjenigen des Retenchinons in Retenketon), so ist in hohem Grad wahrscheinlich, dafs das CO der Säure $C_{17}H_{14}O_4 = C_{15}H_{13}O.CO\}COOH$ durch Oxydation aus der Chinongruppe des Retenchinons $\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)$ hervorgegangen ist. Ueber die Natur des Atomcomplexes $C_{15}H_{13}O$ giebt uns das Verhalten der Säure bei der Oxydation Aufschlufs.

Alkalisches Permanganat oxydirt bei fortgesetzter Einwirkung dieselbe zu Oxalsäure; Kaliumdichromat und Schwefelsäure dagegen zu einer Säure $C_{15}H_8O_5$, deren Formel $= C_{13}H_6O(COOH)_2$ zu setzen ist, denn das Silbersalz enthält 2 At. Silber. Die Ersetzbarkeit eines Sauerstoffatoms durch Oximid (N–OH) zeigt, dafs wir es auch hier mit einer Ketonsäure*) zu thun haben und die Formel $C_{15}H_8O_5$ löst sich auf in die Zeichen : $C_{12}H_6.CO(COOH)_2$. Ueber die Natur der mit den zwei Carboxylen verbundenen Gruppe giebt uns die Destillation des Silbersalzes sichere Auskunft; dabei entsteht unter Elimination von Kohlensäure ein Körper $C_{13}H_8O$ von neutralen Eigenschaften, welcher sich mit dem Diphenylen-

*) Dafs es keine Aldehydsäure ist, beweist die gleich zu erwähnende Bildung von Diphenylenketon.

keton $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CO$ identisch zeigte; sein Reductionsproduct hat die Formel $C_{13}H_{10}O$ und erwies sich als Fluorenalkohol $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,OH$.

Die Säure $C_{12}H_6\,.\,CO(COOH)_2 = C_{15}H_8O_5$ ist daher die Dicarbonsäure des Diphenylenketons:

$$CO\begin{matrix}C_6H_3\\|\\C_6H_3\end{matrix}\!\!\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$$

Damit steht im Einklang, dafs sie durch Schmelzen mit Kali ein Molecul Wasser aufnimmt und in eine dreibasische Säure $C_{15}H_{10}O_6$ übergeht, welche durch ihre Fähigkeit, mit Kalk erhitzt sich in Kohlensäure und Diphenyl zu spalten, als Diphenyltricarbonsäure erkannt wurde. Ferner steht mit dieser Auffassung die Thatsache im Einklang, dafs Diphenylenketondicarbonsäure durch Natriumamalgam in Fluorendicarbonsäure $CH_2\begin{matrix}C_6H_3\\|\\C_6H_3\end{matrix}\!\!\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ übergeführt wird, welche durch glühenden Kalk in Kohlensäure und Fluoren $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH_2$ zerlegt wurde.

Da sich das Retenchinon $(C_{16}H_{16})(CO)_2$, die Zwischenstufe der Säure $C_{17}H_{14}O_4$ passirend, zu Diphenylenketondicarbonsäure $CO\begin{matrix}C_6H_3\\|\\C_6H_3\end{matrix}\!\!\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ oxydiren läfst und die Ketongruppe der letzteren zweifelsohne (vgl. S. 110) durch Oxydation des Chinoncomplexes $\begin{pmatrix}CO\\|\\CO\end{pmatrix}$ entstanden ist, so ist erwiesen, dafs im Retenchinon die Gruppe $\begin{pmatrix}CO-C_6H_3\\|\quad\;|\\CO-C_6H_3\end{pmatrix}$ präformirt ist, mit welcher noch 4 Kohlenstoffatome und 10 Wasserstoffatome verbunden sind, da die Formel desselben $C_{18}H_{16}O_2$ ist.

Von diesen vier Kohlenstoffatomen sind zwei direct mit denjenigen des Diphenylenrestes $C_6H_3–C_6H_3$ verbunden, wie aus der Bildung einer Dicarbonsäure des Diphenylenketons hervorgeht.

Die vier Kohlenstoffe können nun entweder als ringförmiger Atomcomplex, oder aber in Form von Alkylen als Seitenketten mit den Benzolkernen $C_6H_3–C_6H_3$ verbunden sein.

Gegen die erstere Annahme spricht die Thatsache, dafs das Retenchinon zunächst zu einer nur einbasischen Säure oxydirbar ist, welche erst bei fortschreitender Oxydation in die zweibasische Diphenylenketondicarbonsäure übergeht.

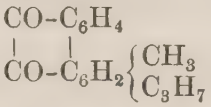
Noch mehr aber widerstreitet jener Annahme der Reichthum des Retenchinons an Wasserstoffatomen, deren hohe Anzahl (16) mit der Hypothese eines mit dem Diphenylenkern $C_6H_3–C_6H_3$ verbundenen Kohlenstoffrings nur dann vereinbar ist, wenn man die beiden Benzolkerne als hydrirt betrachtet; eine Anschauung, welche durch das Verhalten des Chinons gegen Chromsäure und rauchende Schwefelsäure (wodurch keine Wasserstoffe eliminirt werden), vor allem auch durch die hohe Temperatur seiner Entstehung ausgeschlossen ist.

Da für den mit dem Diphenylenkern verbundenen Complex der 4 Kohlenstoffatome die Annahme einer ringförmigen Anordnung unwahrscheinlich gemacht ist, so müssen dieselben in Form von Alkylen und zwar — wegen Bildung einer Dicarbonsäure — in Form von zwei Alkylen, nämlich Aethyl — Aethyl oder Methyl — Propyl als Seitenketten im Retenchinon angenommen und dieses daher als Homologon des Phenanthrenchinons $\begin{matrix} CO–C_6H_4 \\ | \quad | \\ CO–C_6H_4 \end{matrix}$ betrachtet werden; eine Auffassung, welche der auffallenden Analogie der Phenanthren- und Retenderivate Rechnung trägt.

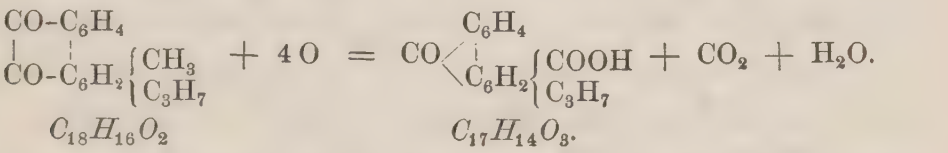
Es handelt sich also noch um die Frage, ist das Retenchinon ein Diäthyl- oder ein Methylpropylphenanthrenchinon?

Die Bildung der früher erwähnten intermediären Oxydationssäure $C_{17}H_{14}O_4 = C_{15}H_{13}O.CO\}COOH$ giebt uns darüber Aufschlufs.

Dieselbe enthält 17 Kohlenstoffatome, d. h. eins weniger als das Retenchinon. Da der Verlust dieses Kohlenstoffs dem Uebergang der Chinongruppe CO–CO in die Ketongruppe CO zuzuschreiben ist, so ist die Kohlenstoffzahl der beiden Alkylgruppen bei der Oxydation nicht verändert worden und die Bildung der Säure $C_{17}H_{14}O_4$ daher durch die Umwandlung von Methyl (CH_3) in Carboxyl (COOH) bedingt. Das Retenchinon ist daher Methylpropylphenanthrenchinon :



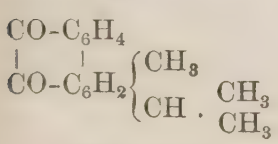
und der Oxydationsvorgang ist folgendermafsen zu formuliren :



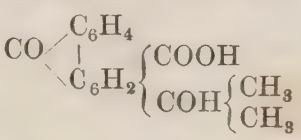
$C_{18}H_{16}O_2$ $C_{17}H_{14}O_3$.

Nun enthält die durch Oxydation entstandene Säure aber nicht 3 Sauerstoffatome, sondern 4; die Aufnahme des vierten kann nur durch den Uebergang der Propylgruppe in die Oxypropylgruppe erklärt werden und das Alkyl C_3H_7 besitzt folglich die Constitution des Isopropyls, welches gemäfs der R. Meyer'schen Regel bei der Oxydation in alkalischer Lösung in Oxyisopropyl übergeht.

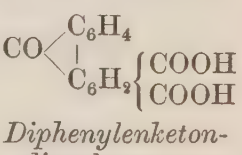
Für das Retenchinon und die durch Oxydation daraus hervorgehenden Säuren ergeben sich also folgende Formeln :



Retenchinon



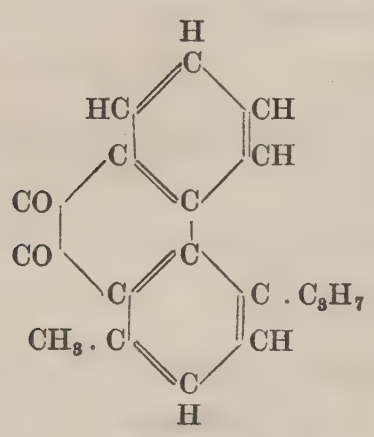
Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure



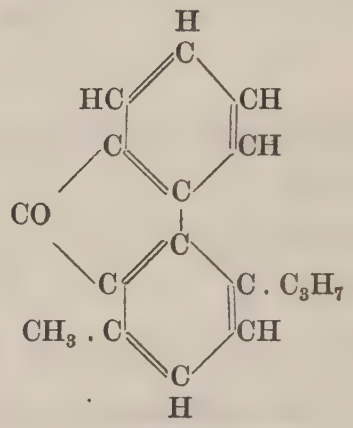
Diphenylenketondicarbonsäure.

Bezüglich der Stellung der beiden Alkyle läfst sich mit Wahrscheinlichkeit behaupten, dafs dieselben *nicht* an zwei

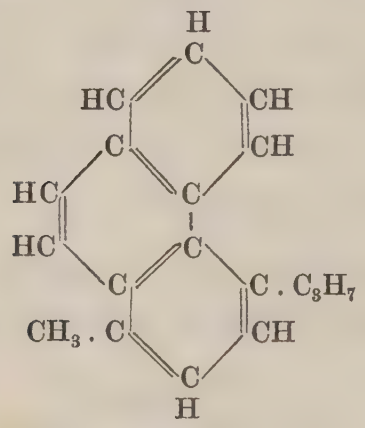
benachbarten Benzolkohlenstoffen sitzen, da der Diphenylenketondicarbonsäure sowohl die Fähigkeit der leichten Anhydridbildung, als diejenige, mit Resorcin erhitzt ein Fluoresceïn zu geben, abgeht. Da letztere Fähigkeit aber der durch Kalischmelze aus Diphenylenketondicarbonsäure hervorgehenden Diphenyltricarbonsäure eigen ist, diese also wohl zwei benachbarte Carboxyle enthält und jene nicht, so ist die Annahme berechtigt, dafs eins der beiden Alkyle an einem Benzolkohlenstoff sitzt, welcher zu dem mit der Ketongruppe verbundenen in Orthostellung steht; eine Vorstellung, welche in folgenden Schemen Ausdruck findet :



Retenchinon



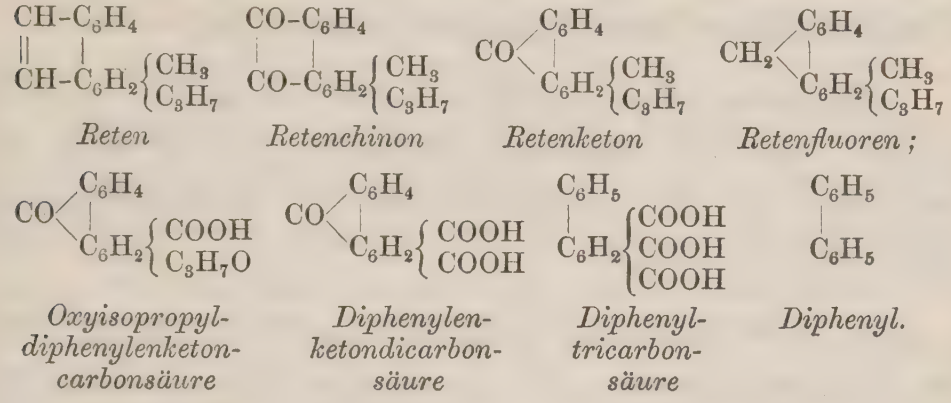
Retenketon



Reten *).

*) Dafs die Methyl- und die Isopropylgruppe in *einem* Benzolkern und zwar in Parastellung sich befinden, ist nicht bewiesen, wegen der Häufigkeit dieser Combination aber wahrscheinlich.

Zum Schlufs dieser Erörterung stellen wir die Formeln des Retens und seiner wichtigsten Derivate zusammen :



Reten — *Retenchinon* — *Retenketon* — *Retenfluoren;*

Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure — *Diphenylenketondicarbonsäure* — *Diphenyltricarbonsäure* — *Diphenyl.*

Experimenteller Theil.

Das Reten *), welches das Ausgangsmaterial unserer Untersuchung bildete, stammte aus den höchst siedenden Fractionen eines schwedischen Holztheers, welche beim Erkalten zu einer körnigen Masse, dem sogenannten Theertalg erstarren. Dasselbe war fettig anzufühlen, roch stark nach Kreosot und war durch braune Oele verunreinigt. Es wurde zwischen mehrfachen Schichten starken Filtrirpapiers einige Zeit dem Druck einer Schraubenpresse ausgesetzt, wodurch viel dunkles Oel entfernt wurde und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in blendend weifsen, perlmutterglänzenden, geruchlosen Tafeln vom Schmelzpunkt 98,5° erhalten. Die früheren Bearbeiter des Gegenstands, namentlich Ekstrand, haben eine so erschöpfende Charakteristik der Eigenschaften des Retens gegeben, dafs weitere Zusätze überflüssig sind.

Das Reten ist allen Reagentien gegenüber, welche in Anwendung kamen, von aufserordentlicher Beständigkeit. Aus

*) Für Beschaffung des Rohmaterials bin ich den Herren v. Baeyer und Ekstrand zu grofsem Dank verpflichtet; ebenso der Firma Dr. Th. Schuchardt, welche mir Reten sowohl als Retenchinon im Zustand vollendeter Reinheit lieferte. *Bamberger.*

der Kalischmelze geht es unverändert hervor; nur in Spuren wird dabei eine Säure gebildet, die vielleicht mit der später zu beschreibenden Retenglycolsäure identisch ist.

Kaliumpermanganat greift es weder in saurer, noch in neutraler, noch in alkalischer Lösung an, selbst wenn die Temperatur bis 150° gesteigert wird *). In Eisessiglösung verbrennt es das Reten.

Das Verhalten gegen Salpetersäure, welche braune harzige Materien erzeugt, hat Ekstrand schon beschrieben; wir haben seinen Angaben nur hinzuzufügen, dafs man bei mehrtägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,1) eine in heifsem Wasser leicht lösliche und beim Erkalten in Flocken ausfallende weifse Säure erhält, deren Blei- und Silbersalz weifse voluminöse Niederschläge darstellen, während das Ammoniaksalz in feinen Nädelchen krystallisirt. Die Ausbeute ist aber eine so minimale, dafs von gründlicher Untersuchung Abstand genommen wurde.

Retenchinon, $(C_{16}H_{16})\begin{matrix}-CO\\|\\-CO\end{matrix}$.

Wahlforfs **) hat dasselbe zuerst durch Oxydation des Retens mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten, Ekstrand ***) stellte es später mit Eisessig und Chromsäure dar. Letztere Methode verdient unbedingt den Vorzug vor jener, da sie durch gröfsere Schnelligkeit und bessere Ausbeute ausgezeichnet ist. Die Bildung des Retenchinons ist aber an so zahlreiche und genau zu beobachtende Versuchsbedingungen geknüpft, dafs Ekstrand's unbestimmte Vor-

*) Nur Spuren werden verändert.

**) Zeitschr. f. Chem. 1869, 73.

***) Diese Annalen **185**, 98.

schrift *) nicht genügt, um unter allen Umständen ein reines Product in ausgiebiger Menge zu erhalten.

Nach einer Anzahl variirender Versuche ergab sich folgende Methode als die geeignetste :

Man löst 10 g Reten in 35 cbcm Eisessig und giebt zu der lauwarmen Lösung die erkaltete Lösung von 19 g Chromsäure in 100 cbcm Eisessig langsam durch den Rückflufskühler hinzu. Die Reaction vollzieht sich ruhig unter Entwicklung von Kohlensäure, ohne stürmisch zu werden, während bei anders gewählten Temperatur- und Concentrationsverhältnissen die Einwirkung bisweilen so heftig wird, dafs die Masse aus dem Kolben geschleudert wird. Nach ein- bis zweistündigem Kochen ist die Lösung rein grün und die Gasentwicklung zu Ende. Nach dem Erkalten hat sich der weitaus gröfste Theil des gebildeten Retenchinons, an Boden und Gefäfswandungen festhaftend, als ein Haufwerk langer, orangerother, metallisch glänzender Prismen abgeschieden, von welchen die darüber befindliche Lösung leicht abgegossen werden kann; man wäscht mit 80 procentigem Sprit aus, bis derselbe rein orangegelb abfliefst. Das zurückbleibende Chinon ist, nachdem es auf Porcellan getrocknet ist, analysenrein, vom Schmelzpunkt 191,5 bis 192° **) und bedarf nicht der von Ekstrand vorgeschriebenen Extraction mit Aether und kohlensaurem Natrium; gleichzeitig gebildete Säuren und Harz, welche durch diese Behandlung entfernt werden sollen, be-

*) Diese Annalen **185**, 98. Später, als Erwiderung auf meine Notiz Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 453, veröffentlichte Ekstrand in den „Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1884, Nr. 4, Stockholm“ eine Vorschrift zur Chinondarstellung, welche zwar die nach der meinigen zu erhaltende Ausbeute etwas übertrifft, aber viel umständlicher ist, so dafs ich sie nicht angewandt habe. *Bamberger.*

**) Betreffs des Schmelzpunkts vgl. S. 119.

finden sich in der Eisessigmutterlauge. Diese enthält aufserdem noch etwa 5 bis 6 pC. Chinon, welches durch theilweises Abdestilliren des Lösungsmittels, mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und successive Extraction mit Soda und Aether isolirt werden kann. Da die Menge des übrigen, sogleich rein zu erhaltenden Chinons etwa 55 pC. beträgt, so berechnet sich die Gesammtausbeute auf etwa 60 pC. Ekstrand erhielt 54 pC. Bei gleichzeitiger Benutzung von sechs Kölbchen mit je 10 g Reten liefsen sich leicht pro Tag über 100 g Chinon darstellen.

Die Formel des Retenchinons ergab sich bei Verbrennung mit gepulvertem Bleichromat zu $C_{18}H_{16}O_2$.

1. 0,1489 g gaben 0,4462 CO_2 und 0,088 H_2O.
2. 0,1488 g „ 0,4456 „ „ 0,0848 „

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2$	Gefunden	
		1.	2.
C	81,81	81,72	81,67
H	6,06	6,56	6,32.

Das Retenchinon ist aufserordentlich schwer verbrennlich *); selbst bei Anwendung feingepulverten Bleichromats erhält man nur richtige Zahlen, wenn die Substanzmenge gering ist und die Temperatur sehr hoch gesteigert wird.

Bei Anwendung von Kupferoxyd erhält man zu niedrige Procentzahlen, wie folgende Analysen beweisen :

1. 0,1412 g gaben 0,4189 CO_2 und 0,076 H_2O.
2. 0,2393 g „ 0,7094 „ „ 0,1307 „
3. 0,2072 g „ 0,6142 „ „ 0,1134 „

	Gefunden		
	1.	2.	3.
C	80,91	80,85	80,84
H	5,98	6,06	6,08.

*) Aus ähnlichen Gründen wurden fast alle Körper dieser Arbeit auf dieselbe Weise analysirt.

Diese Zahlen stimmen scharf zu der früheren Formel $C_{16}H_{14}O_2$, welche 80,7 pC. C und 5,9 pC. H verlangt.

Ekstrand's präcisen Angaben über die Eigenschaften des Retenchinons haben wir wenig hinzuzufügen. Man erhält dasselbe aufser in der Form orangefarbener Prismen auch in atlasglänzenden, rothgelben Blättchen, wenn man die Lösung in heifsem Anilin mit dem halben Volumen Alkohol versetzt und erkalten läfst. In grofsen flachen Tafeln tritt es auf als Pseudomorphose des später zu beschreibenden Retenhydrochinons *).

Der Schmelzpunkt desselben ist 191 bis 192°, nachdem dasselbe aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt ist; fällt man es aber aus der Chloroformlösung mit Alkohol zwei- bis dreimal und krystallisirt dann noch einmal um, so steigt er auf 197 bis 197,5°, um dort constant zu bleiben.

Es löst sich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leichter in Eisessig und Anilin, am leichtesten in Benzol und Chloroform. Beim Eingiefsen der alkoholischen oder essigsauren Lösung in Wasser scheidet es sich als eigelber, krystallinischer Niederschlag aus, während die olivengrüne Lösung in concentrirter Schwefelsäure, welche beim Stehen bald braun wird, auf Wasserzusatz hellgelbe amorphe Flocken fallen läfst.

Als ebenso empfindliches wie charakteristisches Erkennungsmittel des Retenchinons, womit wir noch Spuren nachzuweisen im Stande waren, dient die Reaction gegen alkoholisches Kali. Man löst etwas Chinon im Reagensglas in Alkohol, giebt einen Tropfen Alkalilauge hinzu und erwärmt; augenblicklich erscheint eine dunkelbordeauxrothe Färbung, welche beim Schütteln mit Luft verschwindet; läfst man einige Secunden stehen, oder — besser noch — erwärmt man, so kehrt die frühere Farbe zurück und verschwindet

*) Vgl. S. 124.

bei abermaligem Schütteln mit Luft, um beim Stehenlassen oder Erwärmen wieder aufzutreten. Je öfter man dies durch abwechselnde Oxydations- und Reductionsvorgänge bedingte Farbenspiel wiederholt, desto undeutlicher wird es, schliefslich bleibt es gänzlich aus, selbst beim Erwärmen, erscheint aber wieder auf Zusatz neuer Mengen Kali's. Aber auch dies bewirkt, wenn der Versuch häufig wiederholt ist, endlich keine Farbenänderung mehr, vermuthlich deshalb, weil die Reduction, die Ursache der Bordeauxfarbe, an die Bedingung einer bestimmten, nicht zu verringernden Concentration geknüpft ist.

Dibromretenchinon, $C_{18}H_{14}Br_2O_2$.

Ekstrand hat durch Einwirkung von Brom auf Retenchinon einen Körper erhalten, welchem er einer annähernd stimmenden Analyse zufolge die Formel $C_{40}H_{31}Br_4O_5$ zuertheilt.

Dieser Körper ist ein Gemisch von dem gleich zu erwähnenden Dibromretenchinon und von Retenchinon selbst; beide sind in ihren Löslichkeitsverhältnissen so ähnlich, dafs eine Trennung nicht ausführbar war.

Einen einheitlichen Körper erhält man, wenn man durch Anwendung eines kleinen Ueberschusses von Brom und durch fleifsiges Umrühren beim Zusatz desselben Sorge trägt, dafs sich kein Theil des Chinons der Einwirkung entzieht; unter diesen Umständen bildet sich ein in hellorangerothen Prismen krystallisirendes Product, das durch Umkrystallisiren aus Eisessig und durch wiederholtes Fällen der Chloroformlösung mit Alkohol den Schmelzpunkt 250 bis 252° annimmt. Es löst sich sehr schwer in Alkohol, schwer in Eisessig, leicht in Chloroform.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel eines Dibromretenchinons.

0,1036 g gaben 0,1929 CO_2 und 0,0339 H_2O.
0,2406 g „ 0,2154 AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}Br_2O_2$	Gefunden
C	51,18	50,96
H	3,31	3,63
Br	37,91	38,09.

Der Körper zeigt dieselbe Farbenreaction gegen alkoholisches Kali wie Retenchinon.

Retenchinonimid, $(C_{16}H_{16})\begin{matrix}-C=(NH)\\|\\-CO\end{matrix}$

Wie im Phenanthrenchinon läfst sich auch im Retenchinon einer der beiden Chinonsauerstoffe durch Imid (NH) ersetzen, nur dafs das Gelingen der Operation in höherem Grade von der Einhaltung bestimmter Vorschriften abhängig ist. Leitet man durch eine heifse alkoholische Lösung des Chinons Ammoniak, so erhält man fast die Gesammtmenge des Ausgangsproducts unverändert zurück, verunreinigt durch braungrün fluorescirende, harzige Beimengungen, gleichviel ob man im Ammoniakstrom erkalten läfst oder nicht. Auch wenn man im geschlossenen Rohr auf 70 bis 80° erhitzt, wird das Chinonimid nur spurenweise gebildet.

Diese Resultate erklären sich aus der leichten Dissociirbarkeit des letzteren in der Wärme; um es rein zu erhalten läfst man eine alkoholische oder besser Chloroformlösung des Chinons mit alkoholischem Ammoniak einige Tage bei Zimmertemperatur stehen und dann in flachen Schalen an der Luft verdunsten; es scheiden sich goldgelbe, glasglänzende, feine Prismen aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Alkohol den constanten Schmelzpunkt 109 bis 111° annehmen und einer Analyse zufolge die Zusammensetzung eines Retenchinonmonimids besitzen.

0,1019 g gaben 5,2 cbcm N bei b = 717 mm und t = 8,8°.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}NO$	Gefunden
N	5,32	5,8.

Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen.

Verreibt man es mit starken Säuren, so löst es sich langsam zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit auf, welche wahrscheinlich das entsprechende Salz enthält; auf Zusatz von Wasser scheidet sich Retenchinon aus. Dieselbe Spaltung in Chinon und Ammoniak erleidet es beim Erwärmen mit verdünnten Säuren und Alkalien und bei längerem Liegen an feuchter Luft.

Retenchinoxim, $(C_{16}H_{16})\begin{matrix}-C=N-OH\\ |\\ -CO\end{matrix}$.

Retenchinon wurde in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt; es entstehen schmierige Harze, der gröfste Theil bleibt unangegriffen und das Chinoxim bildet sich nur in sehr geringer Menge; die gleichen Resultate wurden erhalten, als der Mischung einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden; der Einflufs der Temperatur, welche allmählich von 150 bis 180° gesteigert wurde, zeigte sich irrelevant. Leicht und vollständig dagegen bildet sich das Chinoxim beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Chinon mit der wässerigen Lösung von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Soda. Erhält man die Temperatur auf 30 bis 40°, so erfüllt sich die Flüssigkeit *) in ein bis zwei Tagen mit hellgelben krystallinischen Flocken; man gieſst in Wasser, wäscht überschüssiges Hydroxylamin aus und gewinnt durch Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende goldgelbe Nadeln (bisweilen auch musivgoldähnliche Blättchen) von 128,5° Schmelzpunkt und der Formel $C_{18}H_{17}NO_2$.

0,2108 g gaben 9,8 cbcm N bei t = 10° und b = 716 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	5,02	5,24.

*) Wenn sie nicht zu verdünnt ist.

Das Chinoxim löst sich beim Erwärmen langsam in verdünnten Alkalien, während concentrirte dunkelbraunes Harz abscheiden. Von wässeriger Salzsäure wird es selbst beim Erwärmen kaum angegriffen, alkoholische dagegen spaltet es leicht in seine Generatoren. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure, wobei sie sich durch Chinonbildung roth färbt, erwärmt und giefst in Wasser, so scheiden sich rothgelbe Flocken aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in orangefarbene, stickstofffreie Prismen vom Schmelzpunkt des Chinons 191,5 bis 192° verwandeln; in der wässerigen Mutterlauge läfst sich leicht Hydroxylamin nachweisen.

Retenchinoxalin, $(C_{16}H_{16})\begin{matrix}C{=}N\\|\\C{=}N\end{matrix}\!\!>C_6H_4$.

Hinsberg *) zeigte vor kurzer Zeit, dafs Orthodiketone unter Bildung von sogenannten Chinoxalinen im Sinn folgender Gleichung gegen Orthodiamine reagiren:

$$R\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\!\!>R_1 = R\begin{matrix}-C{=}N\\-C{=}N\end{matrix}\!\!>R_1 + 2\,H_2O.$$

Um die Anwendbarkeit der Reaction auf das Retenchinon zu prüfen, wurde ein Molecul desselben in eisessigsaurer Lösung mit der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Orthophenylendiamin vermischt; nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad erfüllt sich die Flüssigkeit mit weifsen glänzenden Kryställchen, welche mit Sprit gewaschen, in Chloroform gelöst und mit dem halben Volum Alkohol versetzt werden. Nach einiger Zeit scheidet sich das Chinoxalin in wolligen, verfilzten, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 164° ab. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{24}H_{20}N_2$.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 319; vgl. auch Körner, daselbst **17**, Ref. 519.

0,293 g gaben 22,5 cbcm N bei t = 7° und b = 718 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	8,33	8,8.

Es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem, etwas mehr in heifsem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Chloroform; durch Vermischen einer dieser Lösungen mit wenig Alkohol gewinnt man es in centimeterlangen, seideglänzenden Nadeln. Starke Salzsäure verwandelt es momentan in scharlachrothes Harz; Salpetersäure (spec. Gew. 1,43) löst es in der Wärme mit rother Farbe; beim Erkalten scheidet sich scharlachfarbige harzige Materie aus. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkelvioletter, fast schwarzer Farbe aufgenommen.

Einige andere Condensationen, welche versucht wurden (mit Anilin, Blausäure, Phenylhydrazin), führten nicht zum gewünschten Ziel.

Die Anwesenheit zweier Carbonylgruppen, welche durch den beschriebenen Condensationsvorgang erwiesen ist, findet in dem Verhalten des Retenchinons gegen Reductionsmittel eine willkommene Bestätigung.

Retenhydrochinon, $(C_{16}H_{16})\begin{matrix}-C\,.\,OH\\ \|\\ -C\,.\,OH\end{matrix}$.

Ein Hydrochinon ist bisher nicht erhalten worden, obwohl die Einwirkung der schwefligen Säure bereits von Ekstrand studirt worden ist; er leitete Schwefeldioxyd in eine heifse Weingeistlösung des Chinons, ohne eine Veränderung beobachten zu können; er schliefst daraus, dafs dasselbe nicht unter denselben Umständen wie z. B. Phenanthrenchinon in ein Hydrochinon überführbar ist.

Ekstrand's Angaben sind — wir wiederholten seine Versuche — richtig; gleichwohl läfst sich das Retenhydrochinon isoliren und zwar auf folgende Weise :

Man löst $^1/_2$ g Chinon in etwa 60 cbcm Alkohol, fügt etwas einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd hinzu und erwärmt einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 60 bis 70°. Der hellgelb gefärbte Röhreninhalt wird in einer Kohlensäureatmosphäre in einen luftfreien Kolben filtrirt und luftfreies Wasser hinzugegeben; nach einigen Stunden scheidet sich das Hydrochinon in silberweifsen, atlasglänzenden Tafeln aus. Man filtrirt unter Luftabschlufs, läfst sie in einem mit Kohlensäure gefüllten Vacuumexsiccator über Schwefelsäure trocknen und analysirt. Dann findet man die erwarteten, der Formel $C_{18}H_{18}O_2$ entsprechenden Zahlen:

0,2215 g gaben 0,65 CO_2 und 0,1308 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,20	80,03*)
H	6,77	6,56.

Der Schmelzpunkt wurde nicht zu bestimmen versucht, da sich das Hydrochinon beim Erwärmen augenblicklich zum Chinon oxydirt. Diese Oxydation findet auch beim Liegen an der Luft statt, schneller im feuchten als im trockenen Zustand. Oxydirende Agentien, wie Eisenchlorid oder Salpetersäure, wirken ebenso wie Sauerstoff.

Das durch freiwillige Oxydation an der Luft erhaltene Chinon besitzt noch die äufsere Form des Hydrochinons, so dafs man es auf diese Weise in flachen Tafeln als Pseudomorphose erhalten kann.

In Alkohol und Alkalien löst sich das Hydrochinon leicht auf; hält man die Luft nicht sorgfältig fern, so scheiden sich bald gelbe Chinonflocken ab.

Wenn die Oxydation in der angegebenen Weise ausgeführt wird, läfst sich eine intermediäre Zwischenstufe zwischen

---

*) Das Deficit erklärt sich daraus, dafs mit CuO verbrannt wurde.

Chinon und Hydrochinon nicht fixiren; suspendirt man dagegen das Hydrochinon unter Wasser, so dafs die Luft nur auf dem Wege langsamer Diffusion hinzutreten kann, so verwandelt es sich zunächst in das tabaksbraun gefärbte Chinhydron, welches allmählich durch fortschreitende Oxydation zu gelbem Chinon wird.

Das Chinhydron zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten gegen Alkalien; es färbt sich damit chromoxydgrün, ohne sich aufzulösen, indem sich seine grünen, in Wasser unlöslichen Alkalisalze bilden. Auch diese sind, auf solche Weise dargestellt, sehr unbeständig gegen Luft und werden in Folge von Chinonbildung bald gelb.

Uebergiefst man sie mit Säuren in der Kälte, so behalten sie einige Zeit ihre grüne Farbe, welche jedoch beim Erwärmen rasch in Braun umschlägt, indem die Salze in das freie Chinhydron verwandelt werden.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Retenhydrochinons, Retenchinhydrons und seiner Alkalisalze entsprechen genau denen der analogen Derivate des Phenanthrenchinons, mit welchen uns Graebe's Untersuchungen bekannt gemacht haben.

Das Verhalten des Retenchinons gegen Zink und Alkalilauge beschreibt Ekstrand mit folgenden Worten :

„Als ich das Dioxyretisten mit Zinkstaub mischte und die Mischung mit Kalilauge erhitzte, löste sich ein Theil des Dioxyretistens auf und bei Zusatz von Salzsäure zum Filtrat wurde ein grüner flockiger Niederschlag erhalten, der schnell auf der Oberfläche und beim Waschen durch die ganze Masse gelb wurde. Mit warmem Aether behandelt gab er eine gelbe Lösung, woraus sich rothe Krystallnadeln, dem Dioxyretisten ganz ähnlich abschieden. Aus diesem Versuch scheint hervorzugehen, dafs Dioxyretisten durch alkalische Reductionsmittel in eine hydrochinonartige Verbindung über-

geführt werden kann, die jedoch — im freien Zustand wenig beständig — bisher nicht in einer für die Analyse passenden Form hat dargestellt werden können."

Ekstrand's Beobachtung ist nicht ganz correct; kocht man Retenchinon mit Zinkstaub und Kalihydrat und filtrirt unter sorgfältigem Luftabschlufs die gelbe Lösung in verdünnte, luftfreie Säure, so fällt kein grüner, sondern ein weifser Niederschlag aus, welcher identisch ist mit dem Retenhydrochinon und bei Luftzutritt augenblicklich rothgelb wird, indem er sich in das Chinon umwandelt. Trägt man dagegen während des Filtrirens nicht ausreichend für Fernhaltung von Sauerstoff Sorge (und dies scheint bei Ekstrand's Versuch nicht genügend geschehen zu sein), so scheidet sich schon im Trichterhals jener Ekstrand'sche Körper als grüne, firnifsharte Haut aus, welche nichts anderes ist, als das Kaliumsalz des Retenchinhydrons. Dasselbe kann längere Zeit mit Säuren in Berührung sein, ohne die Farbe zu ändern; dies erklärt, warum Ekstrand den grünen Körper durch Säuren erhalten hat.

Dies Verhalten gestattet, die Alkalisalze des Retenchinhydrons in einer gegen Luft merkwürdig resistenten Form zu erhalten. Zu dem Zweck kocht man Chinon mit Zinkstaub und stark verdünnter Kalilauge und filtrirt in eine Porcellanschale, worin sich soviel siedende Aetzkalilauge befindet, dafs nach dem Filtriren die Lauge 20- bis 25 procentig ist. Nun kocht man unter häufigem, den Luftzutritt begünstigenden Umrühren; dabei scheidet sich Kaliumchinhydron als voluminöser grüner Niederschlag aus, welchen man abfiltriren und mit siedendem Wasser auswaschen kann, ohne dafs er sich verändert. Beim Erhitzen auf dem Platinblech hinterläfst es reines Kaliumcarbonat. Erst nach mehrstündigem Liegen an der Luft oxydirt es sich oberflächlich.

Retendiphensäure, $(C_{16}H_{16})^{-COOH}_{-COOH}$.

Oben wurde die charakteristische und empfindliche Reaction gegen alkoholisches Kali beschrieben, deren Farbenerscheinung ein so vortreffliches Mittel zur Erkennung minimaler Quantitäten Retenchinon an die Hand giebt. Zur Aufklärung der dabei stattfindenden Vorgänge wurde das letztere in Alkohol gelöst und unter Rückflufs gekocht, indem gleichzeitig ein langsamer Luftstrom durch die Flüssigkeit aspirirt wurde. Dann wurden einige Tropfen frisch bereiteten alkoholischen Kali's, welches man mit gleichem Erfolg durch Natron oder Baryt ersetzen kann, hinzugefügt, bis zum Verschwinden der anfangs auftretenden Bordeauxfarbe gewartet, neues Kali hinzugegeben und diese Operation so oft wiederholt, bis sich die Färbung bei weiterem Kalizusatz nicht mehr änderte. Die schwach gelbbraun gefärbte Flüssigkeit wurde vom gröfsten Theil des Alkohols durch Destillation befreit, der zähflüssige Rückstand mit Wasser versetzt und filtrirt. Die auf dem Filter verbliebene rothbraune Masse wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in orangefarbenen Prismen vom Schmelzpunkt 190 bis 191° und der charakteristischen Kalireaction erhalten, war also Retenchinon; sie betrug den weitaus gröfsten Theil der angewandten Substanz. — Das wässerige Filtrat schied auf Zusatz von Mineralsäuren eine in fixen Alkalien, Carbonaten und Ammoniak leicht lösliche milchige Trübung ab, welche in wenigen Augenblicken an der Luft braun und harzig wird. Sie entsteht in so geringer Menge, dafs man — zumal sie äufserst veränderlich ist — von näherer Untersuchung Abstand nehmen mufste.

Die Reaction gegen alkoholisches Kali verläuft also im Wesentlichen so, dafs ein Reductionsproduct entsteht, welches sich durch den Sauerstoff der Luft zum Chinon zurückoxydirt; dies Chinon wird beim Erwärmen in Folge der reducirenden

Wirkung des alkoholischen Kali's immer wieder in jenes Reductionsproduct zurückverwandelt. Ist das alkoholische Kali verbraucht, so hört die Reduction auf, beginnt aber wieder auf Zusatz einer neuen Menge. Dafs die Bildung des Reductionskörpers und die dadurch bedingte Rothfärbung selbst bei Anwesenheit hinreichender Mengen Kali's schliefslich aufhört, erklärt sich wohl aus der immer gröfser werdenden Verdünnung.

Eine mit der oben erwähnten in allen Eigenschaften (auch in denen der Salze) übereinstimmende und daher sehr wahrscheinlich identische Säure entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Retenchinon.

Man kocht die alkoholische Lösung des Chinons mit fünfprocentigem Natriumamalgam, bis die anfangs dunkelrothe Farbe in Braun übergegangen, was bei Anwendung von 1,5 g Chinon etwa zwei Stunden erfordert, verdunstet den meisten Alkohol, löst in Wasser, filtrirt vom dunklen Harz und fällt die gebildete Säure vorsichtig in einer Kältemischung als weifsen, körnigen Niederschlag, welcher sich bei Zimmertemperatur an der Luft in wenigen Minuten in braunes, fadenziehendes Harz verwandelt.

Man filtrirt, wäscht aus, löst in Ammoniak, schüttelt mit Aether aus, entfernt den Ueberschufs von letzterem durch Erwärmen und fällt aus der schwach gelblichen Flüssigkeit das Silbersalz als schweren, weifsen, äufserst lichtempfindlichen Niederschlag aus. Die Analyse ergab Zahlen, welche annähernd mit den für retendiphensaures Silber :

$$(C_{16}H_{16})\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}$$

berechneten übereinstimmen.

0,3047 g gaben 0,454 CO_2, 0,0875 H_2O und 0,135 Ag.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}Ag_2O_4$	Gefunden
C	42,18	40,64
H	3,12	3,12
Ag	42,18	43,35.

Die Unbeständigkeit der Säure machte eine sorgfältige Reinigung unmöglich; deshalb mufsten approximative Zahlenwerthe bei der Analyse des Silbersalzes genügen.

Das Kupfersalz ist ein himmelblauer Niederschlag, das Baryumsalz — schwerlöslich — scheidet sich als schwerer, krystallinischer Niederschlag aus.

Entspricht die Formel $C_{18}H_{18}O_4$ der wahren Zusammensetzung der Säure und liegt in derselben in der That das Analogon der Diphensäure, die Retendiphensäure $(C_{16}H_{16})(COOH)_2$ vor, so wäre hier auch in genetischer Beziehung die auffällige Analogie der Phenanthren- und Retenderivate constatirt; denn auch die Diphensäure $C_{12}H_8(CO_2H)_2$ bildet sich sowohl durch alkoholisches Kali als durch Natriumamalgam aus Phenanthrenchinon.

Reten.

Ekstrand hat die Versuche von Wahlforfs über die Einwirkung glühenden Zinkstaubs auf Retenchinon wiederholt. Wahlforfs behauptet, dabei den Stammkohlenwasserstoff des Chinons, das Retisten $C_{16}H_{14}$, erhalten zu haben. Ekstrand dagegen fand, dafs sich zwei Körper bilden, deren Mischung der frühere Forscher fälschlich für Retisten genommen habe, nämlich Reten $C_{18}H_{18}$ und ein niedriger schmelzender Kohlenwasserstoff, welchen er geneigt ist, für Dibenzyl zu halten.

Zur Entscheidung dieser Frage wiederholten wir den Versuch.

Ein Gemenge von Retenchinon und seinem zwölffachen Gewicht Zinkstaub wurde in einer Verbrennungsröhre nach Vorlegung einer kurzen Schicht reinen Zinkstaubs sehr langsam erhitzt. Operirt man zu schnell, so sammelt sich als Destillat eine dunkelbraune, fast schwarze, halbflüssige Materie; bei vorsichtigem Erwärmen dagegen bilden sich gelbliche,

fast weifse, grofse Blätter, die fettig anzufühlen und mit wenig Oel behaftet sind, welches durch poröses Porcellan leicht zu entfernen ist.

Dieselben sind nicht einheitlich; durch Alkohol lassen sie sich in eine leichter lösliche und niedriger schmelzende Substanz A *), welche nicht untersucht wurde, und in eine höher schmelzende, schwieriger lösliche B trennen. Man verfährt am besten so :

Das Gemenge wird mit heifsem 70- bis 80 procentigem Sprit ausgezogen, welcher vorzugsweise den Körper A aufnimmt, während B als schweres Oel sich am Boden sammelt und beim Erkalten zu grofsen Blättern erstarrt. Diese werden nun bis zur Constanz des Schmelzpunkts, welcher von etwa 80 bis 98,5° steigt, umkrystallisirt. Auf diese Weise werden grofse, silberweifse, perlmutterglänzende Tafeln erhalten, welche bei 98,5° schmelzen und bezüglich der Löslichkeit, des Aussehens, der Pikrinsäureverbindung, des Aussehens und Schmelzpunkt des Bromderivats u. s. w. von dem Reten nicht zu unterscheiden sind. Auch die analytischen Zahlen sind identisch mit denen des Retens.

0,1189 g gaben 0,4032 CO_2 und 0,0841 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}$	Gefunden
C	92,3	92,44
H	7,7	7,85.

Zur Bestätigung der Identität wurde das so erhaltene Reten genau in derselben Weise mit Brom behandelt, nach welcher Ekstrand sein Tetrabromreten erhielt. Auf diese Weise erhielt man glänzende weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 211°, welche den Bromgehalt eines Tetrabromretens zeigten.

*) Bestehend aus mehreren Kohlenwasserstoffen, welche bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht zu trennen waren.

0,2585 g gaben 0,3588 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	58,18	59,06 *).

Das Reten entsteht bei der Zinkstaubdestillation nur in geringer Menge.

Da das Reten auch ein in Folge sehr hoher Temperatur gebildetes secundäres Product sein konnte, wiederholten wir die Reduction unter einfacheren Bedingungen, indem wir dieselbe mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und Phosphor bei 130° ausführten, wozu zwei- bis dreitägiges Erhitzen erforderlich war. Der Erfolg war der nämliche, die Rückbildung von Reten, welches durch Analyse, Schmelzpunkt, Pikrinsäureverbindung und Bromderivat identificirt wurde. Diese Thatsache bewies, dafs die alte Formel des Retenchinons $C_{16}H_{14}O_2$ falsch war und führte zur neuen Formel $C_{18}H_{16}O_2$.

Retenglycolsäure, $(C_{16}H_{16})$–C(OH)COOH.

Durch schmelzendes Kali wird der gröfste Theil des Chinons verkohlt, wie Ekstrand fand und wir bestätigen können. — Alkoholisches Kali erzeugt das bereits erwähnte, in Alkohol mit bordeauxrother Farbe lösliche Reductionsproduct unter gleichzeitiger Bildung des oben **) unter dem Namen Retendiphensäure beschriebenen Körpers.

Wässerige Alkalien wirken wesentlich anders. Wahlforfs, welcher die Einwirkung derselben zuerst studirte, giebt an, dafs Retenchinon sich nicht in Natronlauge auflöse; nach Ekstrand's Beobachtungen wird es durch concentrirte Kalilauge beim Erwärmen in ein grünes Harz verwandelt. Beide Angaben sind nicht richtig; beim Kochen von krystallisirtem Chinon mit starker Alkalilauge verwandelt sich der

*) Dieselben Zahlen erhielt Ekstrand bei Analyse von Tetrabromreten.

**) Vgl. S. 128.

gröfste Theil in ein flüssiges, schwarzgrünes, beim Erkalten erstarrendes Harz, ein kleiner Theil dagegen wird durch Aufnahme der Elemente des Wassers in eine einbasische Säure von der Formel $C_{18}H_{18}O_3$ verwandelt. Aus der geringen Ansbeute an der unter den angeführten Bedingungen gebildeten Säure erklärt es sich, dafs sie von früheren Forschern übersehen werden konnte.

Wendet man das Chinon nicht in krystallisirter, sondern in amorpher Form an, so läfst sich die Verharzung wenn auch nicht ganz vermeiden, so doch wesentlich einschränken und damit die Ausbeute der Säure beträchtlich erhöhen. Wir nennen dieselbe Retenglycolsäure, weil sie aus dem Retenchinon auf dieselbe Weise entsteht wie die Diphenylenglycolsäure aus Phenanthrenchinon :

$$\begin{matrix} C_6H_4\text{–}CO \\ | \\ C_6H_4\text{–}CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).COOH$$

Diphenylenglycolsäure ;

$$(C_{16}H_{16})\begin{matrix} -CO \\ | \\ -CO \end{matrix} + H_2O = (C_{16}H_{16})C(OH).COOH$$

Retenglycolsäure.

Die mitgetheilte Formel wird nicht nur aus der Bildungsweise, sondern auch aus dem Verhalten gegen Dichromat und Schwefelsäure abgeleitet; dieses erzeugt nämlich Retenketon, genau, wie es aus Diphenylenglycolsäure Diphenylenketon erzeugt :

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).COOH + O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O + CO_2$$

Diphenylenketon ;

$$(C_{16}H_{16}).C(OH).COOH + O = (C_{16}H_{16})CO + H_2O + CO_2$$

Retenketon.

Mit der Auffassung des Körpers $C_{17}H_{16}O$ als Retenketon $(C_{16}H_{16}).CO$ steht sowohl seine Reducirbarkeit zu dem secundären Alkohol $(C_{16}H_{16}).CH.OH$, als auch seine Condensationsfähigkeit mit Phenylhydrazin im Einklang.

Zur Darstellung der Retenglycolsäure empfiehlt sich folgende Methode: Man löst 10 g Chinon in concentrirter Schwefelsäure und giefst die grüne Lösung unter fleifsigem Umrühren in kaltes Wasser, wobei sich das Chinon in amorphen Flocken abscheidet; den ausgewaschenen und noch feuchten Brei trägt man in siedende 16 procentige Natronlauge, indem man einzelne Partikelchen, welche etwa nicht benetzt werden sollten, mit Sprit anfeuchtet. Nach etwa einer Viertelstunde ist das Chinon unter Abscheidung dunkelgrünen Harzes mit hellbrauner Farbe in Lösung gegangen und die Flüssigkeit erstarrt in Folge der Abscheidung von retenglycolsaurem Natrium (das in Natronlauge schwer löslich ist) beim Erkalten blätterig-krystallinisch. Nachdem der gröfste Theil des Alkali's neutralisirt ist, filtrirt man und fällt die neue Säure in einer Kältemischung durch tropfenweisen Zusatz einer Mineralsäure als weifse, milchige Trübung, welche sich nach kurzer Zeit körnig-krystallinisch zusammenballt. Kühlt man nicht vorsichtig, so scheidet sie sich braun und harzig ab. Nach kurzer Berührung mit der Luft wird sie — schon während des Filtrirens — klebrig und mifsfarbig.

Man filtrirt sie auf einem auf 0° abgekühlten Trichter möglichst schnell *), löst sie in Barytwasser, fällt überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus, präcipitirt die Säure mit Salzsäure, löst sie in Ammoniak, kocht überschüssiges Ammoniak fort, schüttelt harzige Verunreinigungen mit Aether aus und setzt nach Entfernung des gelösten Aethers salpetersaures Silber hinzu. Das Silbersalz scheidet sich in weifsen, voluminösen, lichtempfindlichen Flocken aus. In heifsem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, beim Erkalten fällt es amorph und in Folge partieller Zersetzung gelbbraun gefärbt aus. — Die Analyse, welche der Schwerverbrennlichkeit der Substanz

*) Wobei sie trotz aller Vorsicht etwas gelblich und harzig wird.

wegen von Anfang an im Sauerstoffstrom ausgeführt wurde, stimmt nur annähernd zur Zusammensetzung $C_{18}H_{17}AgO_3$, was bei der Unmöglichkeit, den Körper rein zu erhalten, nicht Wunder nehmen kann.

0,1742 g gaben 0,3395 CO_2, 0,0648 H_2O und 0,052 Ag.

0,1092 g „ 0,0326 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
C	55,5	53,15	—
H	4,37	4,13	—
Ag	27,76	29,85	29,83.

Das Bleisalz scheidet sich als schwerer krystallinischer Niederschlag ab, welcher selbst in kochendem Wasser nur spurenweise löslich ist. Charakteristisch ist das Kupfersalz, das als blafsgrüner, in dünnen Schichten fast weifs erscheinender Niederschlag gefällt wird und in siedendem Wasser etwas löslich ist. Das Natriumsalz scheidet sich auf Zusatz von Natronhydrat zur concentrirten wässerigen Lösung in glänzenden weifsen Blättchen aus. Aehnlich ist das Kaliumsalz.

Das Baryumsalz, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, wird von Wasser leicht aufgenommen und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung als glänzende, firnifsartige Haut aus von so geringer Dicke, dafs sie lebhafte Interferenzfarben zeigt. Das Calciumsalz, aus der Säure und gepulvertem Marmor bereitet, gleicht dem Baryumsalz.

Die Ausbeute an Retenglycolsäure, welche wir auf etwa 6 pC. des angewandten Chinons schätzen, war auf keine Weise zu verbessern, obwohl die Art der Agentien (Baryt, Soda, Ammoniak, Wasser) als auch die Temperatur mannigfaltig variirt wurde.

Retenketon, $(C_{16}H_{16})CO$.

Man trägt retenglycolsaures Kupfer in warme verdünnte Schwefelsäure ($1\,H_2SO_4 : 2{,}5\,H_2O$) ein, wobei sich die Säure

ölig ausscheidet und giebt portionenweis gepulvertes Kaliumdichromat hinzu. Die Säure verwandelt sich unter heftiger Kohlensäureentwicklung in gelbe Oeltröpfchen. Sobald auf Zusalz neuer Mengen Dichromat keine Reaction mehr erfolgt, läfst man erkalten. Das Oel erstarrt zu feinen glänzenden Nadeln. Man filtrirt, wäscht mit Ammoniak, dann mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol bis zur Constanz des Schmelzpunkts um.

Das Retenketon bildet glasglänzende, schwefelgelbe flache Prismen, deren Zusammensetzung der Formel $C_{17}H_{16}O$ entspricht. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,2172 g gaben 0,6866 CO_2 und 0,1365 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	86,44	86,21
H	6,78	6,98.

Ekstrand hat durch Destillation von Retenchinon mit entwässertem Baryumhydrat zwei Körper erhalten, denen er in seiner jüngst erschienenen Publication die Formeln $C_{30}H_{26}O_2$ resp. $C_{21}H_{28}$ giebt *). Zusammensetzung und Eigenschaften des ersteren sind denen des Retenketons so ähnlich, dafs wir — um eventuelle Identität festzustellen — Ekstrand's Versuch wiederholten.

Er beschreibt denselben folgendermafsen : „Das Gemenge von Dioxyretisten mit seinem 10fachen Gewicht krystallwasserfreien Baryumhydrats wurde in ein Verbrennungsrohr eingeführt und etwas Baryumhydrat nachgefüllt. Das Rohr wurde langsam von vorn nach hinten erhitzt. Bei beginnender Rothgluth destillirte neben Wasser ein rothes Oel über und zugleich ein weifser Rauch, der mit Wasserstoff gemengt war; er verbrannte nämlich unter Detoniren. Das in der Vorlage angesammelte rothe Oel erstarrte nach einiger Zeit

*) Ueber die früher von ihm gegebenen Formeln siehe diese Annalen **185**, 75.

krystallinisch. Es wurde mit siedendem Weingeist behandelt, der vorzugsweise die Krystalle mit Zurücklassung des Oels löste u. s. w. . . . . .“

Bei Wiederholung des Versuchs zeigte sich, dafs die Entstehung der Krystalle einerseits und des Oels andererseits bei so weit auseinanderliegenden Temperaturen erfolgt, dafs sich beide schon während der Operation durch zeitgemäfses Wechseln der Vorlage trennen lassen. Wenn man das Gemenge in einer gebogenen Verbrennungsröhre, deren absteigender Schenkel sehr kurz ist, bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur erhitzt, so destillirt ein hellgelbes Oel über, welches man mit Hülfe einer Flamme aus dem absteigenden Theil der Röhre in eine Vorlage treibt, in der es zu glänzenden, völlig ölfreien Nadeln erstarrt. Dieselben werden auf porösem Porcellan getrocknet und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmelzen wie das Retenketon bei 90° und geben dieselben analytischen Zahlen wie dieses.

Die Identität mit dem Retenketon wurde aufserdem durch die Identificirung der Reductionsproducte (siehe unten) erwiesen. Die letzteren krystallisiren beide in seideglänzenden weifsen Nadeln, zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse und schmelzen gleich (bei 133 bis 134°).

Sobald bei der möglichst niedrig und constant gehaltenen Temperatur, bei welcher das Retenketon destillirte, nichts mehr übergeht, wechselt man die Vorlage und erhitzt bis zur Rothgluth : es sammelt sich im absteigenden Schenkel ein gelbes, später dunkelrothes Oel, dessen Leichtflüssigkeit mit zunehmender Temperatur geringer wird. Es wurde wegen Materialmangel nicht untersucht. Ekstrand giebt ihm die Formel $C_{21}H_{24}$.

Das Retenketon kann noch auf anderem Weg aus dem Chinon erhalten werden. Wenn man dasselbe in später zu beschreibender Weise mit alkalischem Permanganat oxydirt,

so gehen mit den Wasserdämpfen gelbe, in der Vorlage krystallinisch erstarrende Oeltröpfchen über, welche in allen Eigenschaften mit dem Retenketon übereinstimmen. Die Ausbeute ist so gering, dafs die sichere Identificirung nur bei Verarbeitung von wenigstens 100 g Chinon möglich war.

Die angegebenen drei Methoden eignen sich nicht zur Bereitung gröfserer Mengen Keton. Im Verhalten des Retenchinons zu glühendem Bleioxyd dagegen haben wir eine Darstellungsweise gefunden, welche die früheren ebensowohl durch die Reichhaltigkeit der Ausbeute, als durch die Einfachheit der Ausführung übertrifft.

Man verfährt auf folgende Weise : 6 bis 8 g Retenchinon werden in einer Verbrennungsröhre mit dem 9 fachen Gewicht gelben Bleioxyds gemischt, eine kurze Schicht reinen Bleioxyds davorgelegt, scharf getrocknet und auf schräg gestelltem Verbrennungsofen bei möglichst niedriger Temperatur erhitzt. Im absteigenden Schenkel der knieförmig gebogenen Röhre sammeln sich hellgelbe Oeltropfen, welche zu glänzenden Nadeln erstarren. Sobald sich das Destillat nicht mehr zu vermehren scheint, steigert man die Temperatur; erst jetzt wird gelbweifser Rauch, schwacher Diphenylgeruch und etwas dunkles Oel bemerkbar, während gleichzeitig noch ein wenig Keton übergeht. Mit Hülfe einer Flamme lassen sich die ersten reineren Portionen in die Vorlage treiben und so von den späteren, weniger reinen trennen. Das Keton braucht nur auf Porcellan gestrichen und aus Alkohol umkrystallisirt zu werden, um ganz rein zu sein.

0,1963 g gaben 0,6196 CO_2.

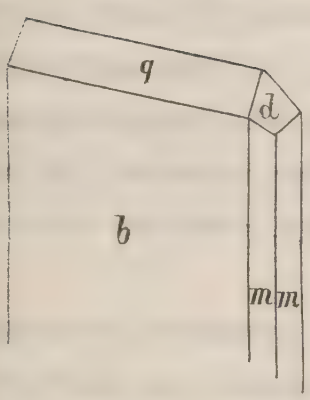
	Berechnet für $C_{17}H_{16}O$	Gefunden
C	86,44	86,08.

Nachdem der Identitätsbeweis von Ekstrand's Körper $C_{30}H_{26}O_2$ und dem Retenketon $C_{17}H_{16}O$ erbracht ist, brauchen wir zur Charakterisirung desselben nur auf die Angaben des

schwedischen Forschers zu verweisen. Wie er erhielten auch wir in der Regel flache schwefelgelbe, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 90°, bei freiwilliger Verdunstung verdünnter Lösung aber anscheinend rectanguläre Tafeln, welche Herr Dr. Oebbecke im mineralogischen Institut der Münchener Universität zu untersuchen die Güte hatte.

Krystallsystem rhombisch.

Dünn tafelförmige Krystalle.



b = $0\bar{1}0$ ($\infty P \breve{\infty}$) vorherrschend und meist sehr grofs, gute Bilder.

m = $1\bar{1}0$ (∞P) nur sehr schmal, weniger gute Bilder.

q = $0\bar{1}1$ ($P \breve{\infty}$) auch nur schmal; Bilder mäfsig.

d = 102 ($^1/_2 P \breve{\infty}$) sehr klein und häufig nur an den abwechselnden Ecken ausgebildet; diese Fläche erlaubte nur Schimmermessungen.

	Beobachtet :	Berechnet :
$0\bar{1}0 : 1\bar{1}0$ =	*69°58′ Mittel	69°48′ Mittel
$0\bar{1}0 : 0\bar{1}1$ =	*58°19′ „	
$102 : 1\bar{1}0$ =	53°41′ approx.	52°38′ „

a : b : c = 0,3646 : 1 : 0,6172.

Pleochroïsmus : In der Richtung von c gelbgrün, b goldgelb, a gelbgrün (nur wenig intensiver als in der Richtung c).

Retenketon löst sich leicht in Ligroïn, Benzol, Chloroform, Alkohol und Eisessig und ist mit Alkohol- und Wasserdämpfen flüchtig. Von saurem schwefligsaurem Natrium wird es nicht aufgenommen, wie schon Ekstrand fand. Merkwürdigerweise gelang es nicht — weder mit freiem, noch mit salzsaurem Hydroxylamin — den Ketonsauerstoff durch die Oximidogruppe zu ersetzen. Die Temperatur wurde — bei

Anwendung von salzsaurem Hydroxylamin — bis 210° gesteigert.

Ueber Kalk destillirt Retenketon unzersetzt.

Bei der Oxydation mit Permanganat sowie beim Schmelzen mit Kali wurden Säuren erhalten, welche wegen Materialmangel nicht untersucht wurden.

In seiner Eigenschaft als Keton besitzt der Körper $(C_{16}H_{16})CO$ die Fähigkeit, sich mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu verbinden. Man löst ihn in Alkohol und setzt dazu die berechnete Menge salzsaures Phenylhydrazin und essigsaures Natrium, in möglichst wenig Wasser gelöst; sollte sich die Flüssigkeit dabei trüben, so setzt man nachträglich noch etwas Alkohol hinzu. Nach 24stündigem Stehen in der Wärme hat sich ein scharlachrothes schweres Oel am Boden abgesetzt, welches trotz zahlreicher Versuche nicht in analysirbare Form zu bringen war.

Nimmt man statt der Mischung von salzsaurem Hydrazin und essigsaurem Natrium das freie Hydrazin, so läfst sich überhaupt die Condensation nicht ausführen. Ebensowenig, wenn man obige Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst.

Wir haben im Vorstehenden im Ganzen vier Bildungsweisen des Retenketons festgestellt, nämlich :

1) Oxydation der Retenglycolsäure in saurer Lösung.

2) Oxydation des Retenchinons mit alkalischem Permanganat.

3) Erhitzen von Retenchinon mit Barythydrat (Ekstrand).

4) Erhitzen von Retenchinon mit Bleioxyd.

Alle diese Bildungsweisen sind — mutatis mutandis — auch für das Diphenylenketon beobachtet worden, so dafs hier auch in genetischer Beziehung die frappante Analogie der Phenanthren- und Retenderivate zu Tage tritt.

Retenfluorenalkohol, $(C_{16}H_{16})CH \cdot OH$.

Die alkoholische Lösung des Retenketons wurde mit Zinkstaub und Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis sie farblos war und dann in Wasser gegossen; es schied sich eine milchige Trübung aus, welche sich nach kurzem Stehen in glänzende weifse Blättchen von unscharfem Schmelzpunkt, 63 bis 70°, verwandelte. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol entfernt man etwas beigemengtes Oel (vielleicht Pinakon) und der Schmelzpunkt steigt auf 133 bis 134°; bei dieser Temperatur ist er constant. Die Verbindung krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung ihrer alkoholischen Lösung in langen seideglänzenden weifsen Nadeln. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{18}O$.

0,1049 g gaben 0,3296 CO_2 und 0,0732 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	85,71	85,69
H	7,56	7,95.

Ekstrand hat durch Reduction mit Natriumamalgam aus seinem Körper $C_{30}H_{26}O_2$, dessen Identität mit Retenketon früher nachgewiesen wurde, eine weifse Substanz $C_{30}H_{32}O_2$ erhalten, welche — wie eine vergleichende Untersuchung ergab — identisch mit dem Retenfluorenalkohol ist und daher die Formel $C_{17}H_{18}O$ zu erhalten hat. Die Ekstrand'sche Methode der Reduction mit Natriumamalgam ist, obwohl sie längere Zeit erfordert, der meinigen, bei welcher Zink und Salzsäure benutzt wird, vorzuziehen, weil dabei keine öligen Nebenproducte entstehen und daher schneller ein richtig schmelzendes Product erhalten wird.

Retenfluorenalkohol ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, spurenweis in Wasser. — Kaliumdichromat und Eisessig, desgleichen kochende Kalilauge oxydiren ihn zum Keton zurück.

Acetylretenfluorenalkohol, $(C_{16}H_{16})CH(OC_2H_3O)$*),

durch kurzes Kochen von Retenfluorenalkohol mit Essigsäureanhydrid erhalten unter Zusatz von essigsaurem Natrium, krystallisirt in weifsen seideglänzenden dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 70 bis 71°.

0,1264 g gaben 0,3772 CO_2 und 0,0841 H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_2$	Gefunden
C	81,42	81,31
H	7,14	7,39.

Retenfluoren, $(C_{16}H_{16})CH_2$.

Ekstrand behauptet, durch Destillation von Retenketon mit Zinkstaub bei 96° schmelzendes Reten erhalten zu haben. Die Analyse ergab ihm 92,2 pC. Kohlenstoff und 8,6 pC. Wasserstoff, während sich für Reten 92,3 C und 7,7 H berechnen. Da die Bildung von Reten aus Retenketon mit der früher von uns abgeleiteten Molecularformel des letzteren $C_{17}H_{16}O$ nicht vereinbar ist, wurde Ekstrand's Versuch wiederholt und dabei constatirt, dafs er einen neuen Kohlenwasserstoff, das Retenfluoren $C_{17}H_{18}$, irrthümlich für Reten gehalten hat.

Das Keton wurde mit seinem 20fachen Gewicht Zinkstaub gemischt und in einer knieförmig gebogenen Röhre, nachdem eine kurze Schicht reiner Zinkstaub vorgelegt war, auf dem Verbrennungsofen langsam erhitzt; trotz aller Vorsicht geht etwas unverändertes Keton über. Bei hoher Temperatur entweicht wenig Oel und viel weifse Dämpfe in die Vorlage, in welcher sie zu zweigartigen Gebilden erstarren. Man streicht, um das Oel zu entfernen, auf unglasirtes Porcellan und krystallisirt wiederholt aus siedendem Alkohol um. Auf diese Weise erhält man perlmutterglänzende silberweifse Blättchen vom Aussehen des Retens, welche bei 96,5 bis 97°

*) Identisch mit demjenigen Körper, welchem Ekstrand die Formel $[C_{30}H_{28}(OC_2H_3O)_2\text{-}C_{30}H_{28}(OH \cdot C_2H_3O)]$ gegeben hat. Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 694; vgl. a. unsere Mittheilung daselbst **18**, 1029.

schmelzen. Sie lösen sich sehr leicht in heifsem, weniger in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr leicht auch in Aether; aus Eisessig scheiden sie sich in kugelartig zusammengeballten Blättchen aus. In alkoholischer Lösung, ebenso in geschmolzenem Zustand fluoresciren sie violett. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{18}$ und nicht $C_{18}H_{18}$:

0,1444 g gaben 0,4856 CO_2 und 0,1053 H_2O.

	Berechnet für		Gefunden	
	Reten	*Retenfluoren*	B. u. H.	Ekstrand
C	92,3	91,89	91,71	92,2
H	7,7	8,11	8,10	8,6.

Um die Richtigkeit der Formel über jeden Zweifel zu erheben, wurde das Volumgewicht des Dampfes bei der Siedetemperatur des Schwefels nach V. Meyer's Luftverdrängungsverfahren bestimmt.

0,0729 g verdrängten 8,2 cbcm Luft bei $t = 13^0$ und $b = 715$ mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}$	Gefunden
Dichte	7,65	7,78.

Während Schmelzpunkt, Krystallhabitus, Löslichkeitsverhältnisse und Zusammensetzung sehr an das Reten erinnern (so dafs eine Verwechslung wohl erklärbar ist), tritt der Unterschied sofort bei der Oxydation hervor : Reten wird durch Chromsäure und Eisessig in Retenchinon verwandelt, Retenfluoren dagegen wird dadurch fast vollständig verbrannt; auch Kaliumdichromat und Schwefelsäure erzeugt aus letzterem kein Chinon, sondern nur in sehr geringen Mengen einen hellgelben Körper, welcher nicht untersucht wurde. Das beste Unterscheidungsmittel zwischen Reten und Retenfluoren besitzt man in der Salpetersäure (siehe unten).

Versetzt man die alkoholische Lösung von Retenfluoren mit alkoholischer Pikrinsäure, so ist zunächst keine Farbenänderung bemerkbar; beim Verdunsten dagegen tritt Uebergang von Gelb in Orange ein und beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung krystallisirt in orangerothen

glänzenden Nadeln die Pikrinsäureverbindung, welche so leicht — partiell wenigstens — in ihre Generatoren zerfällt, dafs sie nicht in analysirbarem Zustand zu erhalten war.

Retenfluoren bildet sich aus Retenketon auch auf nassem Weg : mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und Phosphor; obwohl diese Methode bezüglich der Ausbeute, welche bei beiden fast die theoretische ist, nichts vor der anderen voraus hat, ziehen wir sie der Einfachheit der Operation wegen vor. Man erhitzt 2 g Keton mit 18 g rauchender Jodwasserstoffsäure und 2 g amorphem Phosphor 3 Stunden auf 150°, versetzt den Röhreninhalt mit Wasser, filtrirt, löst in Alkohol und krystallisirt die durch Wasser daraus abgeschiedene zuerst milchige, beim Schütteln sofort krystallinisch werdende Fällung einmal um. Die so erhaltenen perlmutterglänzenden Tafeln sind analysenrein, schmelzen bei 96,5 bis 97° und zeigten sich identisch mit den durch Zinkstaub erhaltenen.

Die Analyse ergab :

0,1197 g gaben 0,4015 CO_2 und 0,0884 H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}$	Gefunden
C	91,89	91,47
H	8,11	8,2.

Dinitroretenfluoren, $\left(C_{16}H_{14}\begin{matrix}-NO_2\\-NO_2\end{matrix}\right)CH_2$.

Reten färbt sich mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,43) übergossen braun und geht beim Erwärmen in Lösung, um sich beim Erkalten als rothbraunes Harz wieder auszuscheiden. Ein Nitroderivat darzustellen gelang uns ebensowenig wie früheren Forschern.

Retenfluoren dagegen verhält sich anders zu Salpetersäure : in der Kälte wird es violett gefärbt, beim Erwärmen schlägt die Farbe in Braun um und die Substanz löst sich nach vorangegangenem Schmelzen langsam auf. Beim Erkalten

fallen gelbweifse, mikrokrystallinische Nädelchen aus, welche Stickstoff enthalten.

Zur Darstellung analysenreiner Substanz löst man Retenfluoren in wenig heifsem Eisessig und fügt ein wenig Salpetersäure (spec. Gewicht 1,43) hinzu; es fällt ein hellgelber Niederschlag, bestehend aus Dinitroretenfluoren und etwas Retenfluoren. Man kocht einige Minuten, fällt, nachdem Alles in Lösung gegangen, mit Wasser und krystallisirt aus Eisessig um; das Nitroproduct scheidet sich dabei in Form strohgelber, wolliger, verfilzter Nadeln aus, welche gegen 245° schmelzen; der Schmelzpunkt ist nicht scharf bestimmbar, weil die Krystalle bereits unter 200° schwarz werden. Die Analyse führte zur Formel $C_{17}H_{16}N_2O_4$:

0,1017 g gaben 8,8 cbcm Stickgas bei 9° und 718 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden *)
N	8,97	9,82.

Dinitroretenfluoren löst sich schwer in Alkohol, leicht dagegen in Eisessig.

Verhalten des Retenchinons gegen Oxydationsmittel.

In der Retenliteratur finden sich keine Oxydationsproducte der Retenchinons **) beschrieben, obwohl man von ihnen in erster Linie Aufschlufs über die Molecularconstitution des Kohlenwasserstoffs erwarten durfte. Wir glauben den Grund dafür in dem Umstand suchen zu müssen, dafs die Entstehung der unten zu beschreibenden Säuren nicht allein an die subtilste Beobachtung bestimmter Zeit-, Temperatur-, Mengen- und Concentrationsverhältnisse der oxydirenden Agentien ge-

*) Das Plus an Stickstoff erklärt sich vielleicht durch Beimengung eines höher nitrirten Products.

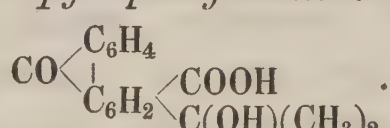
**) Auf nassem Weg dargestellt; der Ekstrand'sche Körper $C_{30}H_{26}O_2$, von welchem gezeigt wurde, dafs er Retenketon ist, ist ein Oxydationsproduct.

knüpft ist, sondern vor allem auch von der physikalischen Form des Retenchinons abhängt. Verwendet man dasselbe in krystallisirtem Zustand, so erhält man wenig oder keine Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure, bringt man es durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser in eine leichter angreifbare, aber doch noch krystallinische Form, so steigert sich allerdings die Ausbeute, ist aber noch immer nicht grofs genug, um eine gründliche Untersuchung möglich zu machen; selbst bei Verwendung amorphen Chinons sind die gebildeten Quantitäten noch unzureichend, wenn es nicht in der Form eines frischen, noch feuchten Breies zur Oxydation gelangt.

Auch die Concentration der Natronlauge (man oxydirt mit Permanganat in stark alkalischer Lösung) ist von grofsem Einflufs.

Endlich ist die Menge des Permanganats und die Zeitdauer der Einwirkung von Wichtigkeit; werden beide nicht richtig gewählt, so erhält man unter Umständen gar keine Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure, sondern statt ihrer nur Diphenylenketondicarbonsäure und Oxalsäure.

I. *Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure,*



Nach einer langen Reihe verschiedenartiger Versuche erwies sich folgende Methode als die rationellste :

Man löst 10 g Chinon in etwa 35 cbcm concentrirter Schwefelsäure, was einige Minuten erfordert und giefst die dunkelolivengrüne Lösung (bei längerem Stehen wird sie braun und das dann ausgefällte Chinon unrein) unter beständigem Umrühren in das 8 bis 10 fache Volum kalten Wassers; das Chinon scheidet sich in hellgelben amorphen Flocken ab, welche sich im Lauf einiger Stunden zu Boden setzen. Man

filtrirt an der Saugpumpe, wäscht mit Wasser, darauf mit Soda aus und giebt den feuchten Chinonbrei sammt Filter in einen geräumigen Rundkolben, in welchem sich aufserdem 400 cbcm 25 procentiger Kalilauge (oder 16 procentiger Natronlauge) und 25 g Kaliumpermanganat befinden. Man markirt das Niveau der Flüssigkeit durch einen Papierstreifen und kocht, indem man gleichzeitig einen derartig regulirten Dampfstrom durch die Flüssigkeit treibt, dafs das Volum sich wenig oder gar nicht ändert.

Der Dampfstrom hat nicht nur den Zweck, den bei der Oxydation sich bildenden flüchtigen Körper zu entfernen, welcher in gelben, in der Kälte leicht erstarrenden Oeltröpfchen übergeht und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unschwer mit dem früher beschriebenen Retenketon $C_{17}H_{16}O$ identificirt werden kann, sondern er dient auch dazu, das sonst sehr heftige Stofsen des Kolbeninhalts zu mildern oder zu verhindern. Nach einstündigem Kochen unterbricht man die Operation; sollte die Lösung dann noch grün sein, so entfärbt man sie mit einigen Tropfen Alkohol. Nachdem sich das Manganhyperoxyd gesetzt hat, gieſst man die goldgelbe, zuweilen auch braunrothe Flüssigkeit ab, in welcher nach dem Erkalten regelmäfsig sternförmig gruppirte Nadeln von oxalsaurem Kalium zu bemerken sind, deren Bildung zu verhindern vergeblich versucht wurde. Nach Abstumpfung des gröfsten Theils der Kalilauge mittelst Salzsäure dunstet man etwas ein und giefst die Lösung von den beim Erkalten anschiefsenden Chlorkaliumkrystallen ab; auf Zusatz von Mineralsäuren scheiden sich nun hellgelbe, voluminöse Flocken ab, welche noch durch sehr geringe Mengen harziger Beimengungen verunreinigt sind. Man löst sie in wenig Alkalilauge und giebt zu der auf dem Wasserbad erwärmten Flüssigkeit so lange Permanganatkrystalle in kleinen Portionen hinzu, bis eine Probe auf Säurezusatz einen hell eigelben, absolut

harzfreien Niederschlag fallen läfst. Ein Ueberschufs von übermangansaurem Kali ist zu vermeiden, da derselbe zu Oxalsäure weiter oxydirt. Die durch Salzsäure ausgeschiedene Säure wird, nachdem sie zur Entfernung einer beigemengten öligen Säure mit heifsem Wasser gewaschen ist, in siedendem Barytwasser gelöst, überschüssiger Baryt durch Kohlensäure entfernt, noch einige Zeit mit Thierkohle gekocht und die vom Baryumcarbonat filtrirte Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet. Beim Erkalten krystallisiren prächtig seideglänzende, concentrisch angeordnete lange Nadeln von oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsaurem Baryum, aus welcher mittelst Salzsäure die Säure selbst in Form hellgelber Flocken erhalten wird. Man krystallisirt aus Alkohol um (wobei längeres Erwärmen zu vermeiden ist) und erhält so goldgelbe glänzende Blättchen, welche unter vorhergehender Rothfärbung gegen 190° schmelzen.

In der Mutterlauge des Baryumsalzes findet sich noch diphenylenketondicarbonsaures Baryum, dessen Anwesenheit die Krystallisation des gleichzeitig anwesenden oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsauren Baryums verhindert *); das Gemisch beider scheidet sich bei weiterem Eindunsten in gelatinösen Flocken ab.

Trocknet man das Retenchinon, bevor man es zur Oxydation verwendet, so verringert sich die Ausbeute an Säuren und mit den gelben Ketontröpfchen geht gleichzeitig eine weifse, aus Alkohol in perlmutterglänzenden, unregelmäfsig begrenzten flachen Tafeln vom Schmelzpunkt 93° krystalli-

*) Bei der Oxydation des Retenchinons mit Permanganat bilden sich stets beide Säuren neben einander, welche man durch fractionirte Krystallisation der Baryumsalze trennt; je mehr Permanganat, um so mehr Diphenylenketondicarbonsäure scheint zu entstehen. Vgl. S. 152. Man kann die Säuren auch durch Auskochen mit Alkohol trennen, wobei die schwer lösliche Dicarbonsäure ziemlich rein zurückbleibt.

sirende Substanz über, welche durch fractionirte Krystallisation leicht von dem in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslichen Retenketon getrennt werden kann. Sie wurde nicht untersucht.

Bei der Oxydation von Retenchinon mit alkalischem Permanganat entstehen also folgende Körper :

1) Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure $C_{17}H_{14}O_4$,
2) Diphenylenketondicarbonsäure $C_{15}H_8O_5$ (siehe später),
3) Retenketon $C_{17}H_{16}O$,
4) silberweifse Tafeln vom Schmelzpunkt 93° (nur unter besonderen Bedingungen),
5) eine ölige, in heifsem Wasser leicht lösliche Säure.

Die Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure ist eine starke Säure, welche die Carbonate der alkalischen Erden unter Aufbrausen zersetzt. Sie ist wenig in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser löslich, aus welchem sie sich beim Erkalten flockig ausscheidet. Die wässerige Lösung ist goldgelb gefärbt.

Aether nimmt die Säure schwierig, leichter Alkohol, am leichtesten Eisessig auf; aus Aether werden mikroskopisch kleine, concentrisch angeordnete Nädelchen erhalten, aus Essigsäure bei langsamer Abkühlung strohgelbe, stark glänzende, wawellitartig gruppirte Nadeln, welche gegen 190° schmelzen *).

Die Säure ist sehr schwer verbrennlich; zur Analyse mufs sie mit gepulvertem Bleichromat gemengt und im Sauerstoffstrom lange Zeit auf sehr hohe Temperatur erhitzt werden. Bei Verbrennung mit Kupferoxyd beobachtet man ein Deficit von 2 bis 3 pC. Kohlenstoff.

0,1902 g gaben 0,5024 CO_2 und 0,09031 H_2O.
0,1525 g „ 0,4064 „ „ 0,0689 „

*) Bei Anwesenheit geringer Verunreinigungen schmelzen sie schon bald über 100° zu einem scharlachfarbigen Harz.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4$	Gefunden	
C	72,34	72,04	72,67
H	4,96	5,27	5,01.

Das Silbersalz scheidet sich auf Zusatz von Silbersalpeter zur Lösung von oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsaurem Ammon als voluminöser gelber flockiger Niederschlag ab.

0,1252 g gaben 0,0349 Ag.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}AgO_4$	Gefunden
Ag	27,76	27,87.

Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in goldgelben seideglänzenden, rosettenförmig gruppirten Nadeln, welche bei langsamer Ausscheidung Centimeterlänge erreichen und besitzt exsiccatortrocken die Zusammensetzung $C_{17}H_{13}baO_4 + H_2O$.

0,4174 g gaben 0,0224 H_2O.

0,1084 g „ 0,035 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4,9	5,36
Ba	18,64	18,98.

Nach dem Erhitzen auf 160° hat es die Formel $C_{17}H_{13}baO_4$.

0,1626 g gaben 0,054 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	19,59	19,52.

Das Kupfersalz, in heifsem Wasser etwas löslich, scheidet sich in Form gelbgrüner Flocken aus, das Bleisalz als eigelber Niederschlag.

Oxyisopropyldiphenylenketoximcarbonsäure,

$$C(NOH)\begin{cases} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_2 \end{cases}\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\begin{matrix} COOH \\ C(OH)(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

Versetzt man eine Lösung von oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsaurem Ammoniak mit salzsaurem Hydroxylamin, so trübt sie sich leicht und beim Erwärmen scheidet sich ein reichlicher, gelbweifser Niederschlag aus; zur vollständigen

Fällung erwärmt man noch wenige Stunden auf dem Wasserbad, filtrirt, wäscht aus, löst in Ammoniak und fällt mit Salzsäure strohgelbe, schnell sich setzende Flocken, welche die Ketoximsäure darstellen *).

Die Stickstoffbestimmung entschied für die Formel $C_{17}H_{15}O_4N$.

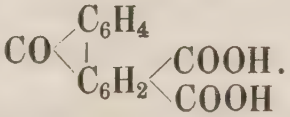
0,1698 g gaben 11 cbcm Stickgas bei 14°, b = 718 mm.
0,3322 g „ 15 „ „ „ 12°, b = 712 „
0,2175 g „ 10 „ „ „ 12°, b = 712 „

	Berechnet	Gefunden		
N	4,71	5,12	5,00	5,108.

Die Säure wird von Aether und Chloroform in Spuren, von siedendem Alkohol schwierig aufgenommen; beim Eindunsten scheidet sie sich in Form farrnkrautartig zusammengewachsener, schlecht ausgebildeter, glanzloser Nadeln von strohgelber Farbe aus. Dieselben vertragen Erhitzen bis auf 270°, ohne dafs sich Farbe und Aggregatzustand ändert.

Silber- und Bleisalz stellen gelbe unlösliche Niederschläge dar; Baryum- und Calciumsalz sehen ähnlich aus, lösen sich aber leicht in Wasser; das Kupfersalz scheidet sich in Form gelbgrüner unlöslicher Flocken, das Quecksilberoxydsalz nach kurzem Stehen als hellgelbes Präcipitat ab.

II. *Diphenylenketondicarbonsäure,*



Während die Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure durch alkalisches Permanganat zu Oxalsäure oxydirt wird,

*) Dafs das salzsaure Hydroxylamin reactionsfähiger ist als die freie Base, erkannte man daran, dafs, auch wenn ein Gemenge beider in Anwendung kam, sich freie Ketoximsäure ausschied. Dafs diese Erscheinung nicht etwa Folge einer Dissociation des Ammonsalzes ist, wurde durch besonderen Versuch festgestellt.

welche aufser durch qualitative Reactionen auch durch die Analyse des Silbersalzes identificirt wurde, gelingt es mit Hülfe saurer Oxydationsmittel, sie in Diphenylenketondicarbonsäure zu verwandeln.

Man oxydirt Retenchinon in der auf S. 146 angegebenen Weise, nur dafs man statt 25 g Permanganat 40 g anwendet. Auf diese Weise entsteht ein Gemenge von Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure und Diphenylenketondicarbonsäure, welches 30 bis 35 pC. des angewandten Chinons beträgt. Zur Umwandlung des Gemenges in reine Diphenylenketondicarbonsäure wird das direct aus dem Filtrat ausgefällte Säuregemisch mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure, 3 Th. Wasser) und der 5 bis 6fachen Menge Kaliumdichromat sehr allmählich zum Sieden erhitzt; bei unvorsichtigem Erwärmen wird die unter Kohlensäureentwicklung vor sich gehende Reaction leicht so stürmisch, dafs die Masse aus dem Kolben geschleudert wird. Nach 6 bis 7stündigem Kochen, wobei alle harzigen Verunreinigungen zerstört werden, ist die Gasentwicklung beendet und die eigelbe Säure in ein schweres schwefelgelbes Pulver verwandelt. Nachdem man filtrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen hat, bis das Waschwasser rein goldgelb abläuft, krystallisirt man aus grofsen Mengen kochenden Eisessigs mehrmals um. Beim Erkalten scheidet sich fast die Gesammtmenge der gelösten Substanz als schweres, schwefelgelbes Pulver ab, welches sich bei mikroskopischer Betrachtung in ein Aggregat feiner glänzender Nädelchen auflöst. Die Analyse führte zur Formel $C_{15}H_8O_5$. Dieselbe wurde wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz mit gepulvertem Bleichromat und unter Anwendung sehr hoher Temperatur im Sauerstoffstrom ausgeführt.

0,255 g gaben 0,6264 CO_2 und 0,0802 H_2O.
0,209 g „ 0,514 „ „ 0,0645 „

	Berechnet für $C_{15}H_8O_5$	Gefunden	
C	67,16	67,00	67,07
H	2,98	3,49	3,42.

Die Diphenylenketondicarbonsäure ist eine starke zweibasische Säure; sie wird aus den Lösungen ihrer Salze in eigelben, gelatinösen Flocken gefällt, welche — nicht unähnlich dem Thonerdehydrat — beim Trocknen stark zusammenschwinden. In Alkohol ist sie sehr schwer löslich, noch schwerer in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, leichter in Eisessig, am leichtesten in Nitrobenzol. Sie verändert sich nicht, selbst wenn man sie auf 270° erhitzt; bei höherer Temperatur sublimiren prächtig glänzende gelbe Blättchen, welche sich in Alkalien lösen und alle Eigenschaften der später zu beschreibenden Diphenylenketonmonocarbonsäure besitzen.

Durch Zink und Salzsäure in Eisessig-, sowie durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird die Säure zu einem farblosen Product reducirt *).

Das Silbersalz scheidet sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber zur Lösung des Ammonsalzes ab als schwefelgelber, lichtunempfindlicher Niederschlag, der in Wasser wahrnehmbar löslich ist und in Folge seiner feinen Vertheilung die Filterporen leicht verstopft.

Die Verbrennung, welche nicht viel leichter als die der freien Säure erfolgt, ergab die Formel $C_{15}H_6Ag_2O_5$.

0,2433 g gaben 0,3344 CO_2, 0,0381 H_2O.
0,3042 g „ 0,4146 „ 0,0427 H_2O, 0,132 Ag.
0,1866 g „ 0,081 Ag.
0,2515 g „ 0,1059 Ag.

*) Vgl. S. 161.

	Berechnet	Gefunden			
C	37,34	37,48	37,17	—	—
H	1,24	1,56	1,56	—	—
Ag	44,81	—	43,39	43,41	43,69 *).

Bei vorsichtigem Erhitzen des Silbersalzes sublimiren glänzende gelbe Nadeln, von welchen unten die Rede sein wird.

Chlorbaryum erzeugt in concentrirten Lösungen von diphenylenketondicarbonsaurem Ammoniak einen schweren gelben Niederschlag, welcher von siedendem Wasser aufgenommen wird und bei längerem Kochen einen dunkel gefärbten, wahrscheinlich aus basischem Salz bestehenden Absatz liefert, der sich sehr schwer in Wasser löst. Verdünntere Lösungen setzen erst nach mehrstündigem Stehen schwefelgelbe Krystallwarzen des Barytsalzes ab.

Der Aethyläther, durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die kochende alkoholische Lösung der Diphenylenketondicarbonsäure erhalten, krystallisirt in goldgelben, flachen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 114,5° und besitzt die Formel $C_{19}H_{16}O_5$:

0,1652 g gaben 0,4249 CO_2 und 0,074 H_2O.
0,2767 g „ 0,7114 „ „ 0,1236 „

	Berechnet	Gefunden	
C	70,37	70,14	70,1
H	4,93	4,97	4,96.

Der Methyläther krystallisirt wie der Aethyläther, erweicht bei 178 bis 179° und schmilzt bei 184°. Seine Formel ist $C_{17}H_{12}O_4$.

0,1877 g gaben 0,473 CO_2 und 0,0725 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	68,91	68,72
H	4,05	4,26.

*) Merkwürdigerweise fiel die Ag-Bestimmung stets etwas zu niedrig aus, was sich vielleicht daher erklärt, dafs das Salz die Filterporen verstopft, schwierig auszuwaschen ist und sich nicht leicht vom Papier trennen läfst.

Diphenylenketoximdicarbonsäure,

$$C(NOH)\begin{cases}C_6H_4\\|\\C_6H_2\end{cases}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}.$$

Versetzt man eine Lösung des Ammoniaksalzes der Diphenylenketondicarbonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und erwärmt, so bleibt sie einige Minuten klar, trübt sich jedoch plötzlich und scheidet nun voluminöse strohgelbe Flocken der Ketoximsäure aus.

Zur Analyse wurde die Säure durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Man fand die Formel $C_{15}H_9O_5N$.

0,5342 g gaben 24,1 cbcm bei t = 10,4° und b = 720 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	4,95	5,097.

Die Ketoximsäure verträgt Erhitzen auf 280°, ohne dafs sie sich verändert.

Die Salze wurden aus der Lösung des Ammoniumsalzes dargestellt. Das Bleisalz bildet hellgelbe, das Kupfersalz grüne, das Silbersalz schwefelgelbe Flocken; alle sind unlöslich in Wasser. Chlorcalcium ruft keinen, Chlorbaryum einen gelben Niederschlag hervor, welcher sich in heifsem Wasser leicht löst und beim Erkalten pulverförmig ausscheidet.

Destillation von Diphenylenketondicarbonsäure mit Kalk.

Die Säure wurde mit getrocknetem Kalkhydrat innig gemischt und auf dem Verbrennungsofen langsam erhitzt, nachdem eine kurze Schicht reinen Kalks vorgelegt war. Es destillirt ein in der Vorlage blätterig-krystallinisch erstarrendes Oel über, welches durch einen scharlachrothen, anscheinend amorphen Körper verunreinigt ist, der sich um so reichlicher bildet, je höher und je rascher die Temperatur gesteigert wurde. Seinem Aussehen und Verhalten nach ist derselbe

identisch mit dem „bekannten rothen Körper“, welcher so oft beim Erhitzen von Phenanthrenderivaten beobachtet wurde, wie man sich aus den Arbeiten von Fittig, Anschütz, Schultz u. A. erinnert. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder besser noch durch Destillation im Dampfstrom läfst er sich von dem Hauptproduct der Kalkdestillation trennen; dieses geht in Form schwach gelblicher Oeltröpfchen mit den Wasserdämpfen über, erstarrt in der Vorlage zu Blättchen und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol in perlmutterglänzenden, silberweifsen Tafeln vom charakteristischen Geruch des Diphenyls, der namentlich beim Erhitzen mit Wasser scharf hervortritt, erhalten werden. Dieselben schmolzen bei 69,5 bis 70°, eine Probe reinen Diphenyls am gleichen Thermometer bei 70°. Die Analyse bestätigte die Identität mit Diphenyl.

0,1984 g gaben 0,678 CO_2 und 0,1154 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}$	Gefunden
C	93,5	93,20
H	6,4	6,46.

Destillation von diphenylenketondicarbonsaurem Silber.

a) *Diphenylenketon,* $(C_6H_4)_2CO$. — Man erhitzt das Salz sehr langsam, indem man die Temperatur möglichst niedrig hält, auf schräg gestelltem Verbrennungsofen, unter gleichzeitigem Durchleiten eines Kohlensäurestroms. In der Vorlage sammelt sich ein zu glänzenden gelben Nadeln erstarrendes Oel. Man streicht dieselbe auf poröses Porcellan, zieht mit Ammoniak aus, welches die gleich zu beschreibende Diphenylenketonmonocarbonsäure aufnimmt, und krystallisirt den Rückstand mehrmals aus Alkohol um. Auf diese Weise erhält man glänzende, goldgelbe, dünne Prismen, bisweilen auch Blättchen, welche bei 82 bis 83° schmelzen, mit Wasser-

dämpfen flüchtig sind und durch Analyse und chemisches Verhalten als Diphenylenketon erkannt wurden.

0,1504 g gaben 0,4755 CO_2 und 0,0628 H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_8O$	Gefunden
C	86,66	86,22
H	4,44	4,63.

Fluorenalkohol, $(C_6H_4)_2CH.OH$. — Das Diphenylenketon wurde auch durch sein Verhalten bei der Reduction identificirt. Nach Barbier's Vorschrift blieb es in kalt gehaltener alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam in Berührung, bis die gelbe Farbe verschwunden war. Dann wurde der gröfste Theil des Alkohols verdunstet und die durch Wasser entstandene Fällung mehrmals unter Zusatz von Thierkohle aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten der wässerigen Lösung wird ein Gewirr haarfeiner, verfilzter weifser Nadeln erhalten, ganz wie es Friedländer für den Fluorenalkohol angiebt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol, von welchem sie überaus leicht aufgenommen werden, nehmen sie die Gestalt glasglänzender, hexagonaler Tafeln an vom Schmelzpunkt 151,5 bis 152°. Friedländer giebt als Schmelzpunkt des Fluorenalkohols 150 bis 151°, Barbier 153° an. Herr Dr. Oebbecke, welcher meiner Bitte um krystallographische Untersuchung mit gewohnter Liebenswürdigkeit entsprach, erklärte sie auf Grund einer optischen und krystallometrischen Prüfung für identisch mit dem Fluorenalkohol, welchen Friedländer genauer untersucht hat.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färben sich jene Tafeln blau, wie es auch für den Fluorenalkohol angegeben wird.

Die Analyse ergab die Formel $C_{13}H_{10}O$.

0,1947 g gaben 0,6105 CO_2 und 0,0989 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	85,71	85,57
H	5,67	5,64.

b) *Diphenylenketonmonocarbonsäure*, $CO\begin{cases} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3.COOH \end{cases}$. —

Das durch Destillation von diphenylenketondicarbonsaurem Silber erhaltene Destillat wird mit Ammoniak behandelt, welches Diphenylenketon zurückläfst und eine Säure aufnimmt, die sich auf Säurezusatz in voluminösen gelben Flocken ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie sich schwierig und langsam löst, wird sie in feine glänzende hellgelbe Nadeln verwandelt, welche bei 275° noch nicht schmelzen und bei höherer Temperatur in Form wolliger, farrnkrautartiger Gebilde fast ohne Zersetzung sublimiren.

Die Analyse führte zur Formel einer Monocarbonsäure des Diphenylenketons.

0,1261 g gaben 0,3465 CO_2 und 0,0485 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_3$	Gefunden
C	75,00	74,94
H	3,57	4,27 *).

Als Ketonsäure besitzt die Säure $C_{14}H_8O_3$ die Eigenschaft, beim Erwärmen ihres Ammonsalzes mit salzsaurem Hydroxylamin die entsprechende Ketoximsäure in hellgelben Flocken auszuscheiden.

Die Säure bildet sich in verhältnifsmäfsig geringer Menge; vorwiegend entsteht Diphenylenketon. Reichlicher bildet sie sich, wenn man die unreine, direct durch Oxydation von Retenchinon mit Permanganat erhaltene Säure in das Silbersalz überführt und dieses trocken destillirt.

Die Diphenylenketonmonocarbonsäure ist isomer mit derjenigen, welche Fittig und Gebhard **) durch Oxydation von Fluoranthen erhalten haben.

Das Silbersalz bildet voluminöse Flocken und entspricht der Formel $C_{14}H_7AgO_3$.

---

*) Leider reichte die Substanz zu einer Wiederholung der Analyse nicht aus.

) Diese Annalen **193, 149.

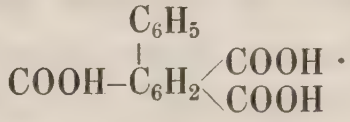
0,1405 g gaben 0,0453 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32,62	32,24.

Das Baryumsalz scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum zur Lösung des Ammonsalzes als hellgelber schwerer Niederschlag aus.

Eine Säure von genau denselben Eigenschaften wie die der Diphenylenketonmonocarbonsäure und daher wahrscheinlich identisch mit dieser sublimirt in glänzenden schwefelgelben Blättchen, wenn man die freie Diphenylenketondicarbonsäure auf höhere Temperatur erhitzt. Die Menge des Sublimats gestattete leider nicht, die Identität mit Diphenylenketonmonocarbonsäure auch analytisch festzustellen.

III. *Diphenyltricarbonsäure,*



3 g Diphenylenketondicarbonsäure wurden in die sechs- bis siebenfache Menge mit einigen Tropfen Wasser versetzten und eben im Schmelzen erhaltenen Kali's eingetragen; die Masse färbt sich violett, wird schaumig und löst sich langsam auf. Man hält die Temperatur so niedrig als möglich, so dafs die Farbe nicht in dunkelbraun umschlägt. Darauf wird filtrirt und mit Salzsäure ein schwerer, harzfreier, weifser Niederschlag ausgefällt. Man löst ihn in Barytwasser, das ihn sehr leicht aufnimmt, entfernt überschüssiges Baryt durch Kohlensäure und kocht noch einige Zeit mit Thierkohle; nach dem Filtriren scheidet sich die neue Säure auf Zusatz von Mineralsäuren als schneeweifses schweres Krystallpulver aus. In Aether und Alkohol, namentlich in Aether, löst sie sich sehr leicht auf und scheidet sich flockig wieder aus. In kaltem Wasser ist sie spurenweise, in heifsem schwierig löslich; beim Erkalten fällt sie als krystallinisches Pulver zu

Boden. Vermischt man die alkoholische Lösung mit wenig Wasser, so krystallisirt sie nach kurzer Zeit in netzartig verzweigten, glanzlosen Nadeln aus. Sie verträgt Erhitzen auf 270°, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden.

Sie ist schwer verbrennlich; doch reicht Kupferoxyd aus, wenn die Temperatur hinreichend hoch ist. Die Analyse ergab die Formel $C_{15}H_{10}O_6$.

0,3076 g gaben 0,7106 CO_2 und 0,1009 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	62,94	63,00
H	3,49	3,64.

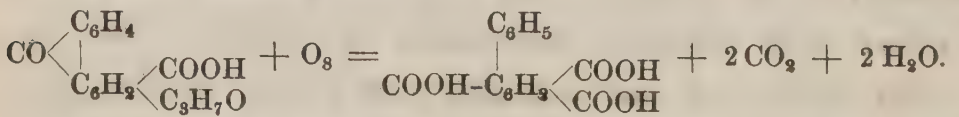
Das Silbersalz scheidet sich beim Versetzen der neutralen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat als schwerer weifser Niederschlag ab; beim Erhitzen verhält es sich ganz wie Quecksilberrhodanid; es bläht sich (unter plötzlichem Erglühen) zur Pharaoschlange auf; bei weiterem Erhitzen beobachtet man noch von Zeit zu Zeit kleine Dampfexplosionen; dies Verhalten ist bei der Analyse wohl zu beachten. Die Formel ist $C_{15}H_7Ag_3O_6$.

0,261 g gaben 0,2805 CO_2 und 0,0367 H_2O.
0,175 g „ 0,188 „ „ 0,0236 „
0,1828 g „ 0,0953 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
C	29,65	29,31	29,3
H	1,13	1,55	1,5
Ag	53,38	52,13	—

Das Kupfersalz ist ein apfelgrüner, das Bleisalz ein weifser krystallinischer Niederschlag; beide sind in Wasser unlöslich.

Dieselbe Tricarbonsäure des Diphenyls bildet sich auch bei der Behandlung von Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure mit schmelzendem Kali:



Man trägt in 10 g mit etwas Wasser versetzten und gerade im Schmelzen erhaltenen Kali's portionenweise 2,5 g

Säure ein, wobei die Temperatur so zu reguliren ist, dafs die Masse einen schaumigen, chocoladefarbigen Brei bildet. Aus der wässerigen dunkelbraunen Lösung fällt durch Salzsäure die Diphenyltricarbonsäure als harzige Masse aus. Man löst in siedendem Barytwasser, entfernt überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und fällt nun mittelst Salzsäure die Säure als schwach gelbliches, krystallinisches Pulver. Durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle erhält man sie als glänzendes, schneeweifses Krystallpulver.

Destillation mit Kalk, Diphenyl. — Die Diphenyltricarbonsäure wurde mit getrocknetem Kalkhydrat erhitzt; in die Vorlage destillirte ein scharlachroth gefärbtes, blätterig-krystallinisch erstarrendes Oel. Durch Destillation im Dampfstrom trennte man die rothe Substanz, welche zurückblieb, von den weifsen Blättchen, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 70° annahmen, den charakteristischen Diphenylgeruch zeigten und die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}$ hatten.

0,1379 g gaben 0,4715 CO_2 und 0,0806 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	93,5	93,23
H	6,4	6,5.

Reduction der Diphenylenketondicarbonsäure, Fluorendicarbonsäure, $CH_2\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}\end{cases}$.

Diphenylenketondicarbonsäure wurde in schwach alkalischer Lösung mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung in Berührung gelassen, indem von Zeit zu Zeit zur Beschleunigung der Reaction der gröfste Theil des überschüssigen Alkali's durch Salzsäure abgestumpft wurde. Nachdem die gelbe Farbe verschwunden war, wurde die neue Säure mit

Salzsäure in voluminösen weifsen Flocken ausgeschieden. — Sie löst sich schwierig in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig, woraus sie sich als schweres, krystallinisches Pulver absetzt.

Die Analyse ihres Silbersalzes, welches einen schweren weifsen Niederschlag bildet, ergab die Formel $C_{15}H_8Ag_2O_4$.

0,1452 g gaben 0,2049 CO_2 und 0,026 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	38,46	38,48
H	1,71	1,98.

Bei der Analyse des Silbersalzes beobachtet man in netzartigen Gebilden sublimirende weifse Nadeln, welche wahrscheinlich Fluorenalkohol sind.

Destillation mit Kalk, Fluoren. — Die Säure wurde mit Kalk (unter Zusatz von etwas Zinkstaub) innig gemischt und in einer knieförmig gebogenen Verbrennungsröhre langsam erhitzt. Schon bei niedriger Temperatur sublimirt in die Vorlage ein weifser fester Körper, durch jenen scharlachfarbigen Körper, den wir von den Destillationen der Diphenylenketondicarbonsäure her kennen, verunreinigt. Letzterer bildet sich um so reichlicher, je höher die Temperatur steigt. Bei der Destillation im Dampfstrom bleibt derselbe zurück, während der weifse Körper in Form glänzender Blättchen übergeht, welche sehr schwachen Diphenylgeruch zeigen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren wird letzterer entfernt und der Schmelzpunkt des in silberweifsen Blättchen anschiefsenden Körpers liegt bei 112 bis 113°, bei derselben Temperatur, bei welcher Fluoren schmilzt. Die Identität des Kohlenwasserstoffs mit Fluoren wurde analytisch bestätigt.

0,1086 g gaben 0,3728 CO_2 und 0,0624 H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}$	Gefunden
C	93,97	93,62
H	6,03	6,38.

Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.

Ueber die Siedepunktsanomalien der chlorirten Acetonitrile und ihrer Abkömmlinge *);

von *Hermann Bauer.*

(Eingelaufen den 25. April 1885.)

Während in der Regel die Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor oder Sauerstoff die Flüchtigkeit der organischen Verbindungen nicht unerheblich vermindert, ist eine Reihe von Fällen bekannt, in denen dieselbe Substitution entweder nur eine sehr geringe, oder sogar die entgegengesetzte Aenderung der Flüchtigkeit bewirkt. Ein solches abnormes Verhalten ist besonders bei *Cyan*verbindungen beobachtet worden, deren Flüchtigkeit durch den Eintritt negativer Radicale erhöht zu werden pflegt, auch wenn durch denselben das Moleculargewicht bedeutend zunimmt **).

So sind z. B. Chlorcyan und Dicyan flüchtiger als Blausäure :

H–CN, Siedepunkt + 26°,
Cl–CN, „ + 15°,
NC–CN, „ — 21°;

Cyanäthyl siedet höher als Cyanacetyl :

CH_3–CH_2–CN, Siedepunkt + 96°,
CH_3–CO–CN, „ + 93;

das Nitril der Aethylglycolsäure höher als der Aethylester der Cyanameisensäure ***) :

*) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1884.

) L. Henry, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6, 734.

***) L. Henry, Bulletin de l'Academie royale de Belgique, mars 1873, **35**, 211.

C_2H_5–O–CH_2–CN, Siedepunkt 134 bis 135°,
C_2H_5–O–CO–CN, „ 115 „ 116°.

Aehnliche Eigenthümlichkeiten zeigen auch die gechlorten Nitrile im Vergleich zu ihren Muttersubstanzen. Die von Dumas und Leblanc*), Engler**) und besonders von Bischopinck***) untersuchten Acetonitrile sieden :

CH_3–CN bei 82° (Armand, Gautier)†),
CH_2Cl–CN „ 126 bis 127° (Engler),
123 „ 124° (Bischopinck),
$CHCl_2$–CN „ 112 „ 113° (Bischopinck),
CCl_3–CN „ 81° (Dumas und Leblanc),
83 „ 84° (Bischopinck).

Soweit die unvollständigen Beobachtungen reichen zeigen die Propionitrile ähnliche Anomalien††) ;

	Siedepunkt :
CH_3CH_2CN	98,1°
$CH_3CHClCN$	121 bis 122°
CH_3CCl_2CN	105°.

Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, ob und in welcher Weise der Siedepunkt sich ändere, wenn in diesen Stoffen die negativen Chloratome durch andere Radicale oder Atomgruppen ersetzt werden, deren Eintritt für Chlor in anderen Fällen keine oder eine bestimmte Veränderung des Siedepunkts hervorbringt.

Ich habe es daher auf Vorschlag des Herrn Professor Dr. Lothar Meyer unternommen, in die Nitrile der drei Chloressigsäuren andere Radicale für das Chlor einzuführen und deren Einflufs auf den Siedepunkt zu untersuchen.

---

*) Comptes rendus **25**, 383.

) Diese Annalen **149, 304.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1003.

†) Bulletin de la société chimique de Paris **9**, 2.

††) Beckurts und Otto, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1593.

Die Nitrile der Chloressigsäuren und ihre Darstellung.

Die zur Darstellung der Nitrile erforderlichen Amide stellte ich aus den Estern der Mono-, Di- und Trichloressigsäure dar. Die Ueberführung der im Salzsäurestrom aus den gechlorten Essigsäuren und Aethylalkohol in fast quantitativer Weise gewonnenen Ester in die Säureamide geschah dadurch, dafs dieselben mit einem Ueberschufs (dem doppelten Volumen) von concentrirtem wässerigem Ammoniak ganz allmählich unter beständiger Abkühlung in der Weise versetzt wurden, dafs die beiden Flüssigkeiten sich nicht mischten und jede heftige Einwirkung ausgeschlossen war. Diese Vorsicht ist für eine gute Ausbeute an Amid erforderlich. Sofort auf Zusatz von Ammoniak begann die Krystallisation und nach achtzehn- bis zwanzigstündiger Ruhe war der gröfste Theil des Amids in wohlausgebildeten Krystallen abgeschieden. Da jede Erwärmung Zersetzung bewirkt, so wurde die Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet, wodurch der Rest des Amids vollends auskrystallisirte und nur eine kleine Quantität syrupartiger Substanz zurückliefs. Je nach der Beständigkeit der Chloressigsäuren vollzieht sich die Reaction glatter und somit auch günstiger in der Ausbeute, indem dieselbe mit steigendem Chlorgehalt zunimmt; die Trichloressigsäure reagirt viel weniger heftig, als die beiden anderen und liefert beinahe gar keine anderen Zersetzungsproducte. Auf diese Weise erhielt ich Verbindungen von grofser Reinheit, constantem Schmelzpunkt und wohl ausgebildeter Krystallform.

	Schmelzpunkt :
Monochloracetamid $CH_2ClCONH_2$	116°
Dichloracetamid $CHCl_2CONH_2$	97,5°
Trichloracetamid CCl_3CONH_2	136°.

Da man so jedoch gröfsere Mengen der Amide nur mit bedeutendem Zeitaufwand gewinnen kann und auch alkoholi-

sches Ammoniak keinen günstigeren Erfolg lieferte, so liefs ich auf sehr stark abgekühlten Trichloressigsäureäthyläther — mit welchem ich mich aus weiter unten angegebenen Gründen schliefslich allein beschäftigen mufste — trockenes gasförmiges Ammoniak in ziemlich lebhaftem Strom einwirken. Schon nach ganz kurzer Zeit schied sich das Amid als ziemlich feines Krystallpulver ab und nach Ablauf von zwei Stunden waren 400,0 g Trichloressigäther vollständig umgesetzt. Der entstandene Alkohol, welcher noch etwas Amid enthielt, wurde abgesaugt und an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Die Ausbeute war quantitativ.

Entsprechend den Gleichungen :

$$CH_2ClCONH_2 + P_2O_5 = CH_2ClCN + 2\,PO_3H$$
$$CHCl_2CONH_2 + P_2O_5 = CHCl_2CN + 2\,PO_3H$$
$$CCl_3CONH_2 + P_2O_5 = CCl_3CN \quad 2\,PO_3H$$

wurden nun durch Destillation dieser Amide mit Phosphorpentoxyd zu gleichen Moleculargewichten die Nitrile dargestellt. Auch hier hängt die Ausbeute wieder von der Beständigkeit der Säuren ab, indem bei den ein- und zweifach gechlorten, in Folge der energischen Reaction, welche sich schon beim blofsen Mengen der Körper in bedeutender Erwärmung geltend macht, leicht ein Theil des angewandten Amids unter Entwicklung von Salzsäure verkohlt. Es kann zwar diesem Uebelstand dadurch etwas abgeholfen werden, dafs man das Gemisch fünf bis sechs Stunden hindurch in gut verschlossenem Gefäfs stehen läfst und dann erst unter gelindem Erwärmen destillirt, indem auf diese Weise einem Theil des Amids schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Molekel Wasser entzogen wird. Trotzdem konnte ich aber nie eine Ausbeute erzielen, welche der an Trichloracetonitril gleichkam. Ich erhielt vom Monochloracetonitril 50 pC., Dichloracetonitril 40 bis 45 pC., Trichloracetonitril 90 bis 95 pC. der berechneten Menge.

Einmalige Destillation über Phosphorpentoxyd genügte, um sämmtliche Nitrile rein zu erhalten. Den Siedepunkt des Monochloracetonitrils fand ich bei 123 bis 124,5°, des Dichloracetonitrils bei 112 bis 113° und den des Trichloracetonitrils bei 83,5 bis 84°, bei dem mittleren Tübinger Barometerstand von etwa m. 0,734, wodurch die Angaben von Bischopinck bestätigt werden.

Die Nitrile der Chloressigsäuren sind wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeiten, welche ein ziemlich starkes Lichtbrechungsvermögen zeigen und ohne jegliche Zersetzung flüchtig sind. In Wasser sind dieselben unlöslich, löslich aber in Aether, Alkohol und Kohlenwasserstoffen. Mit gasförmigem trockenem Bromwasserstoff verbinden sie sich zu festen krystallinischen Producten, welche durch Wasser sofort wieder zerlegt werden. Mit Salzsäure erwärmt gehen dieselben in die correspondirenden Säuren über, wie auch bei Gegenwart von Alkohol unter Ausscheidung von Salmiak auf diese Weise die entsprechenden Ester erhalten werden können. Beim längeren Aufbewahren tritt leicht Polymerisation ein.

Mit diesen Nitrilen habe ich eine Reihe von Umsetzungen versucht, durch welche die Chloratome mittelst Zinkäthyl, Quecksilberdiphenyl, Fluorblei, Jod- und Bromkalium, durch die entsprechenden kohlenstoffhaltigen Gruppen resp. Elemente hätten ersetzt werden sollen. Ich erhielt jedoch keine brauchbaren Resultate, da entweder keine oder nur eine zu weit gehende Umsetzung eintrat.

Endlich versuchte ich mittelst Natriumalkoholaten die Aethoxyl- u. s. w. Gruppen, ähnlich wie es Deutsch*) mit dem Chloroform gelungen war, einzuführen.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 117.

Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chloracetonitrile.

Aus Mono- und Dichloracetonitril konnte ich in dieser Weise keine fafsbaren Producte gewinnen. Günstiger verläuft die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Trichloracetonitril. Durch Anwendung quantitativ berechneter Mengen der Alkoholate gelang es mir, ein, zwei und drei Chloratome nach einander durch Meth-, Aeth-, Prop- und Isobutoxyl zu ersetzen.

Dichlormethoxylacetonitril.

Aus gut gekühltem Methylalkohol dargestelltes flüssiges Alkoholat wirkte nicht besonders energisch; das Product war von dem mindestens zwanzigfachen Ueberschufs an Alkohol durch Fractioniren nicht zu trennen. Auf das durch Erhitzen im Wasserstoffstrom erhaltene weifse feste Alkoholat wirkte das Nitril derart heftig ein, dafs kein einheitliches Product zu erhalten war. Da ich weder bei zu viel noch bei zu wenig Alkohol zu befriedigenden Resultaten gelangte, so löste ich unter Erwärmen am Rückflufskühler eine bestimmte Menge Natrium in so viel Methylalkohol, dafs das Product eine dicke krystallinische, wenig flüssige Masse bildete. Einige qualitative Versuche zeigten bald, dafs die Einwirkung des Alkoholats in dieser Form von sehr günstigem Erfolg begleitet war, indem vollständig weifses Chlornatrium sich ausschied und nur geringe Bräunung der Flüssigkeit eintrat. Um nun das Dichlormethoxylacetonitril darzustellen und der partiellen Bildung von Monochlordimethoxylacetonitril vorzubeugen, war es nothwendig, dafs während der Umsetzung stets etwas Trichloracetonitril im Ueberschufs vorhanden war, was ich dadurch bewerkstelligte, dafs ich das eben noch flüssige Alkoholat ganz langsam zu dem durch eine Kältemischung gekühlten und mit seinem halben Volum Methylalkohol verdünnten Nitril, welches sich in einem Kochfläschchen mit Rückflufskühler

befand, fliefsen liefs. Nachdem die erste stürmische Einwirkung vorüber war, entfernte ich die Kühlung und erwärmte vorsichtig auf dem Wasserbad. Nach einer halben Stunde war die Reaction vollständig beendet, das Chlornatrium abgeschieden und die überstehende Flüssigkeit nur wenig gelb gefärbt. Das Gemenge wurde mit trockenem Aether versetzt, auf einem Filter abgesaugt und das Kochsalz mit Aether wiederholt ausgewaschen. In das an der Luft wegen des Gehalts an unzersetztem Natriumalkoholat sich ziemlich rasch braun färbende Filtrat wurde zur Zerstörung des Alkoholats feuchte Kohlensäure eingeleitet. Nachdem nochmals filtrirt worden war, unterwarf ich das Ganze der fractionirten Destillation. Nachdem beinahe die ganze Menge Methylalkohol im Wasserbad mit dem Aether abdestillirt war, wurde der Rückstand mit dem Linnemann'schen Aufsatz fractionirt, wobei nach geringen Quantitäten niedrig siedender Substanzen der bei weitem gröfste Theil zwischen 148 und 149,5° überging. Nochmalige Destillation genügte, um den Körper von einem noch in Spuren anhängenden, wahrscheinlich isomeren, durch seinen üblen Geruch leicht kenntlichen Carbylamin, welches bei jedesmaliger Darstellung in geringer Menge auftrat, zu befreien.

Aus 20 g Trichloracetonitril, welche zur Elimination eines Chloratoms 3,18 g Natrium verlangen und 8,02 g Chlornatrium liefern sollen, wurden 7,75 g NaCl erhalten.

Das Dichlormethoxylacetonitril, $CCl_2(OCH_3)CN$, welches auch als das Nitril der Dichlormethylglycolsäure aufgefafst werden kann, ist unzersetzt flüchtig und siedet bei 148 bis 149° bei 732 mm Barometerstand. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen, angenehm ätherischen, etwas süfslichen Geruch, löst sich in Wasser, worin es zu Boden fällt, in äufserst geringer Menge und entwickelt bei längerem Stehen mit demselben Cyanwasserstoff und Salzsäure, indem es sich vermuth-

lich in Methylalkohol, Kohlensäure, Salzsäure und Cyanwasserstoff zersetzt.

Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffe lösen dasselbe aufserordentlich leicht; im Uebrigen theilt es die gewöhnlichen Eigenschaften der Nitrile, indem durch Alkalien oder Säuren das Cyan in Carboxyl umgesetzt wird, was durch Entstehung von Ammoniak oder seinen Salzen leicht bestätigt werden konnte. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,3885.

0,56 g ergaben nach Carius 1,175 AgCl, entsprechend 0,2875 C

0,121 g „ „ Dumas bei 732 mm B. und 16° 10,5 cbc N_2 = 0,01228 Stickstoff.

0,158 g lieferten 0,147 CO_2 und 0,053 H_2O.

	Berechnet für $C_3H_3Cl_2NO$	Gefunden
C	25,531	25,316
H	2,127	3,607
N	9,949	10,149
O	11,342	9,661
Cl	51,063	51,267.

Beim längeren Aufbewahren verwandelt sich das Dichlormethoxylacetonitril in farblose würfelige Krystalle, welche wegen ihrer Schwerlöslichkeit leicht abgesaugt und mit Aether gewaschen werden können. Ich hielt dieselben für eine isomere Modification, was auch durch die Analyse bestätigt wurde. Der Körper ist mittelst Schwefelsäure und Methylalkohol nur schwer zu esterificiren und verhält sich überhaupt gegen die meisten Reagentien indifferent. Im Röhrchen erhitzt ist er weder schmelz- noch sublimirbar, sondern verkohlt allmählich. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,128 g gaben 0,116 CO_2 und 0,037 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	25,531	25,00
H	2,127	3,125.

Dichloräthoxylacetonitril.

Um in dem Trichloracetonitril ein Atom Chlor durch die einwerthige Gruppe C_2H_5O zu ersetzen, verfuhr ich in der oben angegebenen Weise, indem ich das krystallinische, eben noch flüssige Alkoholat langsam zu dem mit etwas Alkohol verdünnten, gut gekühlten Nitril fliefsen liefs. Auch hier war die Reaction ziemlich heftig und es konnte durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad eine beinahe quantitative Umsetzung unter geringer Bräunung erzielt werden. Auch hier wurde das durch seinen intensiven Geruch leicht erkennbare isomere Carbylamin in geringer Menge gebildet. Die Bräunung rührt von einem in Wasser leicht und in Aether schwer löslichen Harze her, dessen Bildung auch bei den anderen Reactionen nicht ganz vermieden werden konnte. Nachdem etwa unzersetztes Alkoholat wie oben zersetzt worden war, destillirte ich den überschüssigen Alkohol mit dem Aether ab und unterwarf die bräunliche, wohl getrocknete Flüssigkeit der fractionirten Destillation. Hierbei liefs sich leicht eine ziemlich bedeutende Menge eines bei 160 bis 161,5° siedenden Körpers gewinnen, während die braune Beimengung verkohlte. Diese Verbindung ist, wie die vorhergehende, farblos, unzersetzt flüchtig, zeigt ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen und besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch. Im Uebrigen hat sie ganz ähnliche Eigenschaften, wie das Dichlormethoxylacetonitril. Vermischt mit Wasser entwickelt auch die Aethylverbindung bei längerem Stehen Blausäure. Alkalien oder Säuren bewirken Verseifung. Die, wie es scheint, hier noch leichter eintretende Polymerisation liefert ein weifses, würfeliges, äufserst widerstandsfähiges Product, welches sich aber von seinem niederen Homologen dadurch unterscheidet, dafs es geschmolzen werden kann. Schmelzpunkt 171° (unter Zersetzung). Durch Erhitzen ist dieser Körper nicht wieder

in die ursprüngliche Form überführbar. Mineralsäuren bewirken nach längerer Zeit eine Verseifung.

Die Umsetzung verlief ziemlich quantitativ, da die bei Anwendung von 20,0 g Trichloracetonitril abgeschiedene Menge Chlornatrinm 7,68 g betrug; berechnet 8,02.

Das specifische Gewicht des Dichloräthoxylacetonitrils beträgt bei 15,5° 1,3394.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,234 g lieferten 0,446 AgCl, entsprechend 0,108 Cl.

0,198 g ergaben nach Dumas 15,1 cbcm Stickstoff bei 18° und 745 mm B., entsprechend 0,01856 g Stickstoff.

0,256 g gaben 0,095 H_2O und 0,292 CO_2.

	Berechnet für $C_4H_5Cl_2ON$	Gefunden
C	30,974	30,859
H	3,229	4,101
N	9,099	9,373
O	10,322	8,919
Cl	46,101	46,158.

Zur Bestätigung des in der Formel angenommenen Moleculargewichts wurde eine Dampfdichtebestimmung nach der Methode von A. W. Hofmann im Anilindampf ausgeführt.

0,1233 g erfüllten bei 176° einen Raum von 129,8 cbcm über einer 572,9 mm hohen Quecksilbersäule, von welcher 303 mm im Dampf, 269 mm aufserhalb desselben sich befanden. Das Barometer zeigte während des Versuchs bei 20° 731,4 mm. Daraus berechnet sich die Dampfdichte der Substanz :

$$D = \frac{0{,}76 \;.\; 449 \;.\; 0{,}1233}{0{,}1298 \;.\; 0{,}173 \;.\; 1{,}293 \;.\; 273} = 5{,}308$$

und das Moleculargewicht :

$$5{,}308 \times 28{,}87 = 153{,}24$$

berechnet für $C_2H_5OCCl_2CN$ 153,59.

Dichlorpropoxylacetonitril.

Zur Darstellung des krystallisirten normalen Propylalkoholats verfuhr ich in ähnlicher Weise wie Fröhlich*).

*) Diese Annalen **202**, 295.

Vermittelst eines Tropftrichters liefs ich die ganze Menge des mit etwas Propylalkohol verdünnten Nitrils auf einmal zu dem stark abgekühlten Propylat fliefsen, nachdem ein qualitativer Versuch gezeigt hatte, dafs dasselbe unter diesen Umständen ohne jegliche Einwirkung blieb. Eine geringe Erwärmung bis zu partieller Schmelzung des Alkoholats genügte, um die Reaction einzuleiten, welche, wenn nicht von neuem gekühlt worden wäre, einen äufserst stürmischen Verlauf genommen hätte. In kurzer Zeit war die Umsetzung beendigt. Das wenig gelbe Gemisch wurde nun in derselben Weise, wie oben angegeben, weiter behandelt, so dafs nach mehrfacher fractionirter Destillation eine wasserhelle, ziemlich lichtbrechende Flüssigkeit gewonnen werden konnte, welche zwischen 182 und 184° überdestillirte. Der auf diese Weise dargestellte Körper besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch, fällt in Wasser zu Boden, ist in demselben sehr wenig löslich, entwickelt aber beim längeren Stehen ebenfalls Blausäure. Er ist durch Säuren unter Bildung von Ammonsalzen, mit Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak verseifbar. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15,5° 1,2382. Einer Polymerisation ist das Dichlorpropoxylacetonitril gleichfalls fähig.

Die Umsetzung kann beinahe eine quantitative genannt werden, da 20 g Trichloracetonitril 7,8 NaCl — berechnet 8,02 — und eine Ausbeute von 18,5 g der neuen Verbindung lieferten. Geringe Mengen des isomeren Carbylamins machten sich durch den üblen Geruch bemerkbar. Die Erhöhung des Siedepunkts um circa 20°, die für die Zunahme von CH_2 charakteristisch ist, liefs darauf schliefsen, dafs das Dichlorpropoxylacetonitril $CCl_2OC_3H_7CN$ wirklich entstanden sei, was durch nachstehende Untersuchungen bestätigt wurde.

0,144 g lieferten 0,250 AgCl, entsprechend 0,061 Cl.

0,201 g gaben 0,096 H_2O und 0,260 CO_2.

0,192 g ergaben nach Dumas 14,7 cbcm N bei 16° und 736 mm B., entsprechend 0,016588 g N.

	Berechnet	Gefunden
C	35,713	35,274
H	4,166	5,27
N	8,333	8,635
Cl	42,261	42,361.

Die *Bestimmung der Dampfdichte* wurde ebenfalls nach der Methode von A. W. Hofmann mittelst Anilindampf ausgeführt.

0,1155 g erfüllten durch die Vergasung in der graduirten Barometerröhre bei 179° einen Raum von 123,9 cbcm über einer 594,0 mm hohen Quecksilbersäule, von welcher 256,0 mm aufserhalb und 338,0 mm innerhalb des Dampfraums blieben; Barometer 734 mm bei 18°. Es berechnet sich daher die Dampfdichte nach Berücksichtigung der Correction von B aus der Formel :

$$D = \frac{0{,}76 \;.\; 452 \;.\; 0{,}1155.}{0{,}1239 \;.\; 0{,}1503 \;.\; 1{,}293 \;.\; 273.} = 6{,}035;$$ berechnet 5,8.

6,035 multiplicirt mit 28,87 ergiebt das Moleculargewicht des Dichlorpropoxylacetonitrils = 174; berechnet 167,6.

Die Dampfdichte wurde also etwas zu hoch gefunden, vermuthlich weil die Substanz durch den Anilindampf nicht genügend erhitzt worden war. Denn eine Verunreinigung hätte nur durch Substanzen bedingt sein können, welche zur Bereitung verwandt wurden; da diese aber sämmtlich ein weit geringeres Moleculargewicht besitzen, so hätte nicht eine zu grofse, sondern eine zu kleine Dichte sich ergeben müssen.

Dichlormonoisobutoxylacetonitril.

Um diese Verbindung darzustellen liefs ich nach der beim Dichlorpropoxylacetonitril beschriebenen Methode die ganze Menge Trichloracetonitril zu dem festen Natriumisobutylat fliefsen. Da sich in der Literatur keine Angaben über die Darstellung dieser Natriumverbindung finden, so versuchte ich dieselbe analog dem Propylat darzustellen, was auch in befriedigender Weise gelang. Eine Einwirkung des Trichloracetonitrils fand in der Kälte nicht statt; in der auch bei

Erwärmung nicht allzustürmischen Reaction schied sich das Kochsalz schön weifs aus, das Gemisch wurde schliefslich nur wenig gebräunt.

Nachdem das überschüssige Natriumisobutylat durch feuchte Kohlensäure zerstört war, wurde aus der filtrirten Flüssigkeit durch fractionirte Destillation ein bei 195 bis 197° unzersetzt siedender Körper erhalten.

0,216 g lieferten 0,351 AgCl = 0,085 Cl, entspr. 39,35 pC.; berechnet für OC_4H_9-CCl_2-CN 39,01 pC. Chlor.

Das Dichlorisobutoxylacetonitril ist eine farblose Flüssigkeit von einem ätherischen, der Propylverbindung ähnlichen Geruch. Das specifische Gewicht beträgt bei 15,5° 1,1226. Eine Polymerisation tritt schneller als bei seinen niederen Homologen ein, wonach es scheint, dafs dieselbe durch erhöhten Kohlenstoffgehalt erleichtert wird. Durch Wasser, in welchem das Nitril sich nur in Spuren löst, wird es ebenfalls in der Weise zersetzt, dafs sich Blausäure entwickelt. Säuren und Alkalien bewirken eine Verseifung.

Vergleichen wir die Siedepunkte der so dargestellten vier Nitrile unter sich und mit dem des Trichloracetonitrils, so haben wir :

Nitril	Siedepunkt	Differenz
CCl_3-CN	84°	
		— 64°
CH_3O-CCl_2-CN	148°	
		— 13°
C_2H_5O-CCl_2-CN	161°	
		— 21°
C_3H_7O-CCl_2-CN	182°	
		— 14°
C_4H_9O-CCl_2-CN	196°.	

Der Eintritt von Methoxyl für Chlor erhöht also den Siedepunkt um 64° und von da an steigt der Siedepunkt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt um ungefähr dieselbe Gröfse wie bei anderen homologen Verbindungen.

Ob nun durch Elimination eines zweiten Chloratoms im Trichloracetonitril eine wesentliche Aenderung hervorgerufen würde, mufste durch weitere Versuche, welche in der Einführung von gleichen oder verschiedenen Alkoholradicalen bestanden, constatirt werden.

Monochlordiäthoxylacetonitril.

Schon früher hatte ich versucht, sämmtliche Chloratome auf einmal durch Alkoholradicale zu ersetzen, hatte aber nie befriedigende Resultate erhalten, da beinahe ausschliefslich Monoäthoxylproduct entstand. Dies findet seine Erklärung darin, dafs durch den Eintritt von Aethoxylgruppen die Widerstandsfähigkeit der Verbindung gegen Natriumalkoholat gesteigert, durch den bei der Reaction aus dem krystallisirten Alkoholat freigewordenen Alkohol die Lösung verdünnt, daher eine fernere Reaction unmöglich wird.

Ich suchte daher die Chloratome in den jedesmal rein dargestellten Nitrilen successive zu ersetzen. Da das Natriumäthylat auf Dichloräthoxylacetonitril in der Kälte ganz ohne Wirkung blieb und selbst bei erhöhter Temperatur nur eine mäfsige Reaction eintrat, schien ein Versuch im Kölbchen keine günstigen Resultate zu versprechen, sondern die Anwendung von zugeschmolzenen Röhren nothwendig zu sein. Bei der Bereitung des Natriumalkoholats verfuhr ich ganz nach der schon früher angegebenen Methode, nur mit dem Unterschied, dafs ich dasselbe in der für die Umsetzung bestimmten Glasröhre bereitete.

Unter starker Abkühlung wurde nun das Dichloräthoxylacetonitril auf die für ein Chloratom berechnete Menge Natriumäthylat gegossen. Da absolut keine Reaction eintrat, so konnte das Rohr leicht zugeschmolzen werden. Nachdem durch langsames Erwärmen im Wasserbad das Alkoholat zum Schmelzen gebracht worden war, begann die Umsetzung unter

rascher Abscheidung von Chlornatrium. Um dieselbe vollständig zu machen wurde noch längere Zeit auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre machte sich nur ein geringer Druck bemerkbar. Die Flüssigkeit wurde von dem gebildeten Kochsalz abgesaugt, der Rückstand mit trockenem Aether ausgewaschen, das überschüssige Alkoholat wie früher mit feuchter Kohlensäure zerstört und das Ganze nach wiederholter Filtration getrocknet. Aus der braungelben Flüssigkeit konnte durch fractionirte Destillation eine ziemlich erhebliche Quantität eines ebenfalls wie das Dichloräthoxylacetonitril bei 159,5 bis 161,5° siedenden Körpers erhalten werden. Derselbe ist vollständig farblos und von angenehmem ätherischen Geruch. Eine Polymerisation tritt ebenfalls ein. Mineralsäuren oder Alkalien führen eine Verseifung herbei.

Es gelang mir nicht, diesen Körper, welcher denselben Siedepunkt wie das Dichloräthoxylacetonitril besitzt, von dem unzersetzt gebliebenen Rest des letzteren zu scheiden und in auch nur annähernd genügender Reinheit darzustellen. Die Chlorbestimmungen ergaben stets zu hohe Werthe, welche auch bei wiederholten sorgfältig ausgeführten Umsetzungen nicht in nennenswerther Weise verändert gefunden wurden. Da jedoch die Reaction in ganz normaler Weise verlief und das ausgeschiedene Chlornatrium nahezu der berechneten Menge entsprach, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs in diesem Fall das Monochlordiäthoxylacetonitril, $(C_2H_5O)_2ClC{-}CN$, vorliegt, und dafs es genau denselben Siedepunkt wie die Dichloräthoxylverbindung besitzt; eine Erscheinung, die nach manchen analogen Beobachtungen nicht besonders auffallend ist, da auch in andercn Reihen der Fall vorkommt, dafs eine Aethoxylverbindung ungefähr denselben Siedepunkt zeigt, wie die entsprechende Chlorverbindung.

Versuche, in dem Dichlormethoxylacetonitril das Chlor

durch Oxyalkyle zu ersetzen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnifs.

Monochlordipropoxylacetonitril.

Um diesen Körper darzustellen verfuhr ich in ähnlicher Weise wie bei seinem Homologen, indem ich zu dem festen, in der Röhre bereiteten Propylat die berechnete Menge Dichlorpropoxylacetonitril gab. Eine Reaction trat bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Nach gelindem Erwärmen im Wasserbad begann eine lebhafte Reaction, welche nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° ihr Ende fand. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich nur ganz geringer Druck. Die gelbliche Flüssigkeit, welche widerlich nach Carbylamin roch, wurde nun ganz in derselben Weise wie früher behandelt. Mehrfache fractionirte Destillation ergab eine ansehnliche Menge einer bei 199 bis 202° siedenden farblosen, ziemlich lichtbrechenden Flüssigkeit, von angenehmem, dem Dichlorpropoxylacetonitril ähnlichen Geruch, die sich in Wasser nur in Spuren, leicht aber in Alkohol, Aether oder Kohlenwasserstoffen löste. Beim längeren Aufbewahren scheidet sich auch hier ein krystallinisches Product aus, ohne Zweifel eine polymere Modification. Beim Destilliren tritt keine Zersetzung ein. Alkalien verseifen unter Entwicklung von Ammoniak.

0,23 g ergaben nach Carius 0,176 AgCl = 18,69 pC.; berechnet für $(C_8H_7O)_2CCl\text{-}CN$ 18,37 pC. Chlor.

Der Siedepunkt liegt um 40° höher als der der entsprechenden Aethylverbindung, ganz in Uebereinstimmung mit der Regel, nach welcher ein Zuwachs von CH_2 je 20° Erhöhung des Siedepunkts bewirkt.

Triäthoxylacetonitril.

Die Darstellung dieses Körpers geschah ganz in derselben Weise, wie die der beiden vorhergehenden Verbindungen,

indem ich krystallisirtes Natriumäthylalkoholat (im Ueberschufs) auf das Monochlordiäthoxylacetonitril in zugeschmolzenen Röhren einwirken liefs. Die bedeutend trägere Reaction vollzog sich in ganz befriedigender Weise. Das Kochsalz wurde rein weifs abgeschieden und die Flüssigkeit wenig gelb gefärbt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck bemerkbar. Aus der wie oben angegeben behandelten Flüssigkeit konnte durch wiederholte fractionirte Destillation leicht eine erhebliche Quantität eines bei 159 bis 161,5° siedenden Körpers gewonnen werden. Derselbe ist farblos, ziemlich lichtbrechend und besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch. In Wasser ist er sehr wenig löslich, wohl aber in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen. Natronhydrat bewirkt unter Entwicklung von Ammoniak eine Verseifung. Beim längeren Aufbewahren tritt leicht Polymerisation ein. Das specifische Gewicht des Triäthoxylacetonitrils beträgt bei 15,5° 1,0030.

0,235 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,479 CO_2 und 0,193 H_2O.

	Berechnet für $(C_2H_5O)_3$-C-CN	Gefunden
C	55,486	55,319
H	8,67	9,106.

Der Siedepunkt dieses Nitrils ist sehr nahe derselbe wie der des einfach- und der des zweifach-äthylirten Nitrils. Sobald also erst ein Atom Chlor durch Aethoxyl ersetzt ist, bringt der Ersatz des zweiten und dritten keine Aenderung des Siedepunkts mehr hervor.

Tripropoxylacetonitril.

Diese Verbindung wurde genau analog dem Triäthoxylacetonitril aus dem Monochlordipropoxylacetonitril dargestellt. Ich erhielt durch mehrfache fractionirte Destillation einen bei 216 bis 219° unzersetzt siedenden Körper. Derselbe besitzt grofse Aehnlichkeit mit seinen Homologen, indem er ebenfalls farblos ist und einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt.

Ebenso tritt ziemlich leicht Polymerisation ein. Im Uebrigen theilt er vollständig die Eigenschaft der Nitrile.

0,217 g lieferten 0,488 CO_2 und 0,206 H_2O.

	Berechnet für $(C_3H_7O)_3$-C-CN	Gefunden
C	61,534	61,239
H	9,767	10,512.

Monochlorpropäthoxylacetonitril.

Es war von Interesse zu beobachten, ob es gelingen könnte, durch Einführung *verschiedener* Radicale zu gemischten sauerstoffhaltigen Derivaten des Acetonitrils zu gelangen. Zu diesem Zweck suchte ich durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das Dichlorpropoxylacetonitril die betreffende Propyläthyl-verbindung darzustellen.

Zur Darstellung dieses Körpers war es ebenfalls nothwendig, das Gemisch von Natriumäthylalkoholat und Dichlorpropoxylacetonitril in zugeschmolzene Röhren einzuschliefsen und dieselben mehrere Stunden im Wasserbad zu erwärmen. Beim Oeffnen machte sich nur ganz geringer Druck bemerklich. Ebenso war der Geruch nach isomerem Carbylamin unbedeutend. Das abgeschiedene Kochsalz wurde abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Ein Strom von feuchter Kohlensäure zerstörte die geringe Menge Natriumalkoholat, welche noch vorhanden war. Nachdem der Aether und der überschüssige Aethylalkohol abdestillirt waren, blieb eine braune Flüssigkeit, die bei 182 bis 184° überdestillirt werden konnte. Auf diese Weise erhielt ich einen wasserhellen, ziemlich lichtbrechenden Körper, welcher einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt und gegen Reagentien sich vollständig wie seine Homologen verhält. Der Siedepunkt liegt, wie zu erwarten war, in der Mitte zwischen dem der Diäthoxyl- und der Dipropoxylverbindung. Er fällt demnach zusammen mit dem des Dichlorpropoxylacetonitrils und daher war eine

Reindarstellung des Nitrils, welche wegen der nie vollständig quantitativ verlaufenden Umsetzung nur durch fractionirte Destillation gelingen könnte, nicht möglich. Wegen der ungenügenden Reinheit unterliefs ich, diese Verbindung genaueren Untersuchungen zu unterziehen, welche ja in diesem Fall wegen des zu bedeutenden Chlorgehalts nur annähernd richtige Resultate hätten liefern können.

Man könnte vermuthen, die gesuchte Verbindung würde sich leichter aus dem Dichloräthoxylacetonitril und Propylalkoholat herstellen lassen, weil sie 20° höher siedet, als die etwa überschüssig bleibende Aethoxylverbindung. Indessen würde auch dieser Weg kaum zum Ziel führen, da ich gelegentlich weiterer Versuche, verschiedene Radicale einzuführen, die Entdeckung machte, dafs ein kohlenstoffreicheres Radical das an Kohlenstoff ärmere verdrängt, so dafs z. B. bei der Einwirkung von Dichlormethoxylacetonitril auf Natriumpropylat eine Umlagerung eintritt und die Methoxyl- durch die Propoxylgruppe ersetzt wird.

G. Paul*) beobachtete ein analoges Verhalten der gemischten Oxaläther, aus welchem Grund fernere Untersuchungen in dieser Richtung unterblieben.

Platindoppelverbindungen.

Schon Wöhler hat seiner Zeit aus Blausäure, dem Nitril der Ameisensäure, und Metallchloriden Verbindungen dargestellt. Später hat Henke**) in dieser Richtung das Verhalten verschiedener Nitrile studirt. Derselbe liefs Titanchlorid, Zinn-, Gold- und Antimonchlorid auf dieselben einwirken und erhielt hierdurch meist unter bedeutender Wärmeentwicklung Körper, welche zuweilen krystallisirbar, sublimirbar

*) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1881.

) Diese Annalen **106, 280.

und unzersetzt destillirbar waren, zuweilen aber auch, wie die Goldchloridverbindungen, nur ein braunes, nicht krystallisirbares Pulver darstellten. Diese Beobachtungen veranlafsten mich, das Verhalten der von mir dargestellten Nitrile zu Platinchlorid zu untersuchen.

Ich verwandte hierzu eine sehr concentrirte Lösung von Platinchlorid, indem ich dieselbe im Ueberschufs zu dem betreffenden Nitril gab. Es erfolgte sofort eine Vereinigung unter wenn auch nicht bedeutender Wärmeentwicklung, indem die gebildete Doppelverbindung als pulveriger Niederschlag sich zu Boden setzte. Derselbe wurde rasch abfiltrirt, gut ausgeprefst und bei gelinder Wärme getrocknet.

Dichlormethoxylacetonitrilplatinchlorid. — Diese Verbindung bildet ein schweres Pulver von morgenrother Farbe. Wasser wirkt zersetzend ein, weshalb die Ausbeute auch bei relativ raschem Arbeiten keine bedeutende ist. Es ist weder sublimirbar noch destillirbar, sondern verkohlt beim Erhitzen unter Hinterlassung von metallischem Platin.

I. 0,124 g lieferten nach dem Glühen (unter Zusatz von etwas Salpetersäure) 0,052 Platin.

II. 0,119 g lieferten nach dem Glühen 0,0497 Platin.

	Berechnet für $CH_3O\text{-}CCl_2\text{-}CN, PtCl_4$	Gefunden	
		I.	II.
Pt	41,25	41,93	41,76.

Das *Dichloräthoxylacetonitrilplatinchlorid* hat mit dem vorhergehenden in der Farbe die gröfste Aehnlichkeit. Wasser wirkt ebenfalls zersetzend.

0,128 g hinterliefsen nach dem Glühen 0,052 Platin.

0,36 g lieferten 0,126 CO_2 und 0,0398 H_2O.

	Berechnet für $C_2H_5O\text{-}CCl_2\text{-}CN, PtCl_4$	Gefunden
Pt	40,16	40,62
C	9,74	9,44
H	1,01	1,22.

Das *Dichlorpropoxylacetonitrilplatinchlorid* ist eben so leicht darstellbar, wie seine beiden Homologen. Die Vereinigung erfolgt etwas langsamer unter geringer Wärmeentwicklung. Dasselbe ist ebenfalls von orangerother Farbe und weder sublimir- noch destillirbar. Wasser wirkt zersetzend ein.

0,21 g hinterliefsen nach dem Glühen 0,0837 Platin, entsprechend 39,85, berechnet für $C_3H_7O\text{-}CCl_2\text{-}CN$, $PtCl_4$ 39,05 pC.

Bei sämmtlichen Platinbestimmungen wurde stets etwas zu viel Metall gefunden; dies hat aber seinen Grund darin, dafs das anhängende Platinchlorid, weil ein Auswaschen des Präparats unmöglich war, nur durch Abpressen und deshalb nie vollständig entfernt werden konnte.

Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff auf die einfach alkoxylirten Nitrile.

Es ist eine charakteristische Eigenschaft der Nitrile, mit gasförmigem trockenem Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff krystallinische Verbindungen zu liefern, welche durch Wasser eine rasche Zersetzung erleiden. Engler*) stellte diese Producte in der Weise dar, dafs er einen Strom von trockenem Bromwasserstoff durch das betreffende Nitril leitete, worauf die Flüssigkeit unter Erwärmung zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Kurze Zeit darauf wurde von A. Gautier**) die Existenz derartiger Verbindungen ebenfalls nachgewiesen. Die Untersuchungen, welche Engler über die Bromwasserstoffverbindungen anstellte, ergaben die merkwürdige Thatsache, dafs durch die oben beschriebene Reaction Additionsproducte entstanden waren, welche zwei Moleculargewichte Bromwasserstoff enthielten. Beim Zersetzen mit Wasser machte er die Beobachtung, dafs die Nitrile der Fettsäuren

*) Zeitschr. f. Chem. 1867, 506; diese Annalen **149**, 306.

) Diese Annalen **142, 289.

durch den freigewordenen Bromwasserstoff eine Verseifung erleiden, so dafs die correspondirenden Säuren und Brom-ammonium gebildet werden, während bei der Zersetzung des Bromwasserstoffbenzonitrils mit Wasser als Hauptproduct Benzamid entsteht.

Ich schlug im Wesentlichen denselben Weg ein, wie Engler, vermischte aber das Nitril zur Verhinderung einer allzu heftigen Reaction mit der dreifachen Menge Petroleumäther. Sofort nach der Zuleitung des mit Phosphorpentoxyd wohlgetrockneten Bromwasserstoffs begann die Reaction, indem das gebildete Product sich in glänzenden Krystallblättern zu Boden setzte. Sobald keine Krystalle mehr ausfielen, wurde das Einleiten abgebrochen, das gebildete Product rasch abfiltrirt, mit Petroleumäther der überschüssige Bromwasserstoff weggewaschen, zuerst zwischen Papier und schliefslich im Vacuum getrocknet. Die Menge des auf diese Weise gewonnenen Körpers vom Schmelzpunkt 140,5 bis 142° war auffallender Weise viel kleiner als die des angewandten Nitrils; wahrscheinlich war daher bei dieser Reaction das gehoffte Additionsproduct nicht entstanden, sondern durch tiefergehende Einwirkung die Aethoxylgruppe abgespalten worden. Auch nach seiner Löslichkeit konnte der erhaltene Körper kaum ein Bromwasserstoffadditionsproduct sein, da diese in kaltem Wasser sehr gering war und durch heifses nur langsam Lösung bewerkstelligt werden konnte. Nach dem Erkalten der Lösung schied sich der gröfste Theil des Körpers ziemlich rasch in denselben blätterigen Krystallen aus, welche wieder bei 141 bis 142° schmolzen. Es zeigte sich denn auch, dafs der nicht umkrystallisirte Körper vollständig frei von Brom war. Durch Natronlauge wurde der Stoff in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen entwickelte er aber reichlich Ammoniak. Mit Salzsäure wurde Chlorammonium

gebildet. Beide Umsetzungen, sowie die geringe Löslichkeit liefsen ein Amid vermuthen.

Die Abwesenheit von Brom und der vollständige Ausschlufs des zur Verseifung nothwendigen Wassers, sowie die geringe Menge der gebildeten Substanz sprachen für die Annahme, dafs durch die Einwirkung des Bromwasserstoffs Aethoxyl abgespalten und wahrscheinlich als Bromäthyl eliminirt worden war. Dieses mufste sich daher noch in dem abfiltrirten Petroleumäther befinden, es konnte jedoch bei seiner geringen Quantität nicht genau nachgewiesen werden; die sorgfältigste Fractionirung ergab nur eine kleine Menge einer Flüssigkeit, welche in Wasser zu Boden fiel und einen ätherischen Geruch besafs. Wenn aber das Aethoxyl durch Bromwasserstoff abgespalten wird, so mufs bei Anwendung der Propyl- oder Methylverbindung der nämliche Körper entstehen, wie aus der Aethylverbindung. Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dichlorpropoxylacetonitril und Dichlormethoxylacetonitril war ganz analog. Unter geringer Erwärmung schieden sich glänzende Krystallblättchen aus, welche nach dem Trocknen ebenfalls den Schmelzpunkt 139 bis 142° ergaben und sich gegen oben angegebene Reagentien dem ersten Product vollständig analog verhielten. Es ist daher zweifellos in allen drei Fällen derselbe Körper entstanden, was nur durch die Abspaltung der Alkylgruppe ermöglicht wird. Die Analyse ergab folgende Resultate :

0,174 g lieferten 0,348 AgCl, entsprechend 0,1135 Cl.

0,2696 g gaben 0,1489 CO_2 und 0,0373 H_2O.

0,429 g gaben 32,1 cbcm Stickgas bei 9° und 736,5 B.

	Berechnet für $C_2Cl_3ONH_2$	Gefunden
C	14,87	15,07
H	1,24	1,54
N	8,64	8,71
Cl	65,54	65,23.

Aus der Zusammensetzung sowie aus dem Verhalten dieses Körpers gegen die angeführten Reagentien konnte daher mit Sicherheit geschlossen werden, dafs derselbe mit dem Amid der Trichloressigsäure CCl_3–$CONH_2$ identisch ist.

Wenn demnach das Dichloräthoxylacetonitril und seine Homologen durch trockenen gasförmigen Bromwasserstoff ein Amid lieferten, so war dies bei dem vollständigen Ausschlufs jeglicher Feuchtigkeit nur dadurch möglich, dafs der Bromwasserstoff eine tiefergehende Zersetzung eines Theils des Stoffes herbeigeführt hatte, welche das zur Bildung des Amids nothwendige Wasser aus der ursprünglichen Verbindung lieferte. Da ferner aus dem zwei Atome Chlor enthaltenden Nitril ein Körper mit drei Chloratomen gebildet wurde, so war zu vermuthen, dafs bei dieser Reaction zwei Mol. des betreffenden Nitrils an der Umsetzung theil nahmen.

Um die Vermuthung zu prüfen, dafs die Alkylgruppe als Bromid eliminirt werde, mufste ich jegliches Verdünnungsmittel vermeiden, aber um die Einwirkung des Bromwasserstoffs nicht allzu heftig werden zu lassen, denselben mit einem indifferenten Gas, etwa Kohlensäure, mischen. Zu diesem Zweck verband ich das Entwicklungsgefäfs des Bromwasserstoffs mit der Trockenflasche des Kohlensäureapparats durch ein doppeltes Zuleitungsrohr, wodurch die beiden Gase in den mit Phosphorpentoxyd gefüllten Thurm gelangten; ein ebenfalls mit Phosphorpentoxyd gefülltes U-förmiges Rohr, welches dieselben noch passiren mufsten, befreite sie vollständig von jeglicher Feuchtigkeit. Hierauf folgte das für das Dichlormethoxylacetonitril bestimmte Gefäfs. Dieses war mit einer U-förmigen Röhre verbunden, welche sehr stark abgekühlt wurde und dazu bestimmt war, das bei der Reaction entstehende Brommethyl aufzunehmen. Für Gase, die eventuell entstehen konnten, wurde zum Schlufs der Staedel'sche Apparat — zur Absorption von Bromwasserstoff und Kohlen-

säure mit Natronlauge gefüllt — angereiht. Zur Ausführung des Versuchs wurden 15,0 g Dichlormethoxylacetonitril verwendet. Sofort nach Zutritt des Bromwasserstoffs begann die Reaction, indem sich derselbe weifse Körper bildete. Im Staedel'schen Apparat sammelte sich bald eine beträchtliche Quantität eines Gases an, welches von Zeit zu Zeit in ein dazu bereit gehaltenes Gefäfs abgelassen wurde. Nach Verlauf einer halben Stunde wurde der Bromwasserstoffstrom unterbrochen und durch Kohlensäure ein Ueberschufs desselben aus den Apparaten verdrängt. Beim Auseinandernehmen der Gefäfse aber zeigte sich, dafs in der U-förmigen Röhre eine beträchtliche Quantität einer bei der geringsten Erwärmung siedenden Flüssigkeit, welche einen süfslichen Geruch besafs, verdichtet worden war. Mit dieser sowie mit dem gesammelten Gase wurden einige qualitative Versuche angestellt, aus denen sich mit grofser Wahrscheinlichkeit ergab, dafs beide Stoffe aus Brommethyl bestanden. Das Gewicht des Amids betrug 13,0 g, der Schmelzpunkt lag bei 137 bis 141°. Ein Zusammensintern der Substanz trat schon bei 128° ein.

Aus der Abnahme des Gewichts um 2,0 g, was beinahe genau dem eliminirten Methyl entspricht, erhellt nun, dafs eine Abspaltung desselben stattgefunden hatte, und dafs jene leicht flüchtige Flüssigkeit nichts anderes als Brommethyl war. Die erste Einwirkung ist also ohne Zweifel die Abspaltung des Methyls nach folgender Gleichung :

$$CH_3O{-}CCl_2{-}CN + HBr = HO{-}CCl_2{-}CN + CH_3Br.$$

Da aber die Existenz einer Hydroxylgruppe neben Chlor an einem Kohlenstoffatom unmöglich zu sein scheint, indem in allen bekannten Fällen, in denen sie eintreten könnte, Salzsäure oder Wasser abgespalten wird, so wird auch eine Verbindung $HO{-}CCl_2{-}CN$, welche nach obiger Gleichung entstehen müfste, nicht stabil sein, sondern wahrscheinlich zerfallen nach der Gleichung :

$$HO{-}CCl_2{-}CN = HCl + ClCO{-}CN.$$

Die hierbei entstehende Salzsäure kann auf ein zweites Moleculargewicht derselben Substanz einwirken :

$HCl + HO{-}CCl_2{-}CN = H_2O + CCl_3{-}CN = CCl_3{-}CO{-}NH_2$

und so das Trichloracetamid erzeugen.

Um zu entscheiden, ob vielleicht neben dem Brommethyl noch ein anderes Gas entstehe, wurden zwei weitere Versuche mit luftfreiem Bromwasserstoff bei geringem Ueberschufs von Dichlormethoxylacetonitril über Quecksilber angestellt.

Versuch I.

98 cbcm Bromwasserstoff wurden in einer calibrirten Röhre abgemessen und hierauf das betreffende Nitril zugegeben. Augenblicklich trat eine Reaction ein. Das Volumen verringerte sich auf 70 cbcm. Nach einigen Minuten jedoch fand wieder eine Ausdehnung statt, so dafs das Volumen 89 cbcm betrug. Aus dieser Erscheinung läfst sich der Schlufs ziehen, dafs bei der ersten Einwirkung zunächst ein Additionsproduct entstand, welches sich nachher unter Elimination der Methylgruppe zersetzte. Im

Versuch II

wurde ganz analog dem vorhergehenden verfahren. Ich beobachtete dieselbe Contraction und nachherige Expansion des Gases.

Um nun zu untersuchen, ob das entstandene Gas condensirbar war, kühlte ich die Röhren mit einer Kältemischung bis auf -16^0 ab, wodurch eine solche Contraction erzielt wurde, dafs nur wenige Cubikcentimeter übrig blieben. Es war hiermit anzunehmen, dafs der condensirte Theil aus Brommethyl und der nicht condensirte aus irgend einem anderen Gas bestand, das möglicherweise Kohlenoxyd sein konnte. Um die Natur dieser Stoffe zu ermitteln, wurden dieselben von Herrn

Dr. K. Seubert *) einer gasanalytischen Untersuchung unterzogen, welche nachstehende Resultate lieferte :

	red. auf 0° und 0,76 m
Volumen A des Gases	19,325
nach Zugabe von Sauerstoff . . .	71,919
mithin Sauerstoff	52,594
nach der Verpuffung	43,432
Contraction I	28,487
nach Absorption der CO_2	27,078
also CO_2	16,354
nach Zugabe von Wasserstoff . .	120,680
also Wasserstoff	93,602
nach der Verpuffung	48,326
Contraction II	72,354
Demnach Sauerstoffrest	24,118
also in der ersten Contraction verschwundener Sauerstoff	28,476
in der zweiten Contraction verschwundener Wasserstoff	48,236
also Wasserstoffrest	45,366
mithin Stickstoff 48,326 — 45,366 .	2,960

das brennbare Gas betrug also :

$$19{,}325 - 2{,}960 = 16{,}365$$

dasselbe lieferte Kohlensäure 16,354
also sein gleiches Volumen.

Zur Verbrennung des Wasserstoffs wurde an Sauerstoff verbraucht :

$$28{,}476 - 16{,}354 = 12{,}122$$

oder drei Viertel vom Volumen des brennbaren Gases.

Das Gas ist demnach mit etwas Stickstoff vermischtes Brommethyl, welches nach der Gleichung :

$$CH_3Br + {}^7/_4\,O_2 = CO_2 + {}^3/_2\,H_2O + Br$$

verpufft. Das Brom wurde quantitativ vom Quecksilber weggenommen unter Bildung von grauem Bromür.

Es kann nach dieser Analyse kein CO in nachweisbarer Menge vorhanden sein. Die Anwesenheit von Stickstoff er-

*) Vgl diese Annalen **226**, 151, Anmerkung.

klärt sich aber dadurch, dafs bei der Bromwasserstoffbereitung der Sauerstoff der Luft durch die phosphorige Säure absorbirt worden war.

Damit ist nun festgestellt, dafs aufser Brommethyl bei dieser Reaction kein Gas entsteht. Es mufste daher bei der Bildung des Trichloracetamids und Brommethyls aus zwei Molekeln Dichlormethoxylacetonitril ein nach der Formel Cl–CO–CN zusammengesetzter Atomcomplex übrig bleiben, welcher als das Nitril der Chloroxalsäure oder als das Cyanid der Chlorameisensäure aufgefafst werden kann.

Um diesen dem Amid beigemengten Stoff wo möglich zu isoliren, behandelte ich das durch die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dichlormethoxylacetonitril entstandene Product wiederholt mit kaltem Petroleumäther, worin sich Trichloracetamid nur in Spuren löst. Es liefs sich aber auf diese Weise nichts daraus gewinnen. Bei der Destillation des Gemisches trat eine partielle Verkohlung der Substanz unter Entwicklung eines schweren Gases ein, welches einen äufserst scharfen Geruch besafs und an der Luft Nebel bildete. Das Trichloracetamid destillirte unverändert und constant bei seinem Siedepunkt 238° ab. Reines Trichloracetamid ist ohne jede Verkohlung oder Gasentwicklung destillirbar. Es enthielt daher das Reactionsproduct noch einen Körper, welcher bei der Destillation eine Zersetzung erlitt. Da aber dieses Material zu keinerlei Reactionen mehr ausreichte, so machte ich einen neuen Versuch.

12 g Dichlormethoxylacetonitril wurden nach der angegebenen Methode der Einwirkung von Bromwasserstoff unterworfen. Die Reaction verlief in derselben Weise. Das gebildete Brommethyl sammelte sich in der vorgelegten U-förmigen Röhre an. Hierauf wurde das Reactionsproduct aus einer Retorte im Luftbad destillirt. Bei dieser Operation trat ebenfalls theilweise Verkohlung ein, während das Amid un-

zersetzt abdestillirte und zugleich das schon früher beobachtete schwere, scharf riechende Gas auftrat.

Es liegt nun der Gedanke nahe, dafs, wenn durch die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dichlormethoxylacetonitril der Körper Cl–CO–CN, welcher als das Cyanid des Phosgens oder als Nitril der Chloroxalsäure aufgefafst werden kann, wirklich entsteht, derselbe durch den Einflufs des Bromwasserstoffs in eine polymere Modification verwandelt wird, welche durch Erhitzen zum Theil verkohlt, zum Theil aber in den ursprünglichen einfachen Zustand übergeht, so dafs jenes schwere Gas aus dem Atomcomplex Cl–CO–CN bestehen könnte. In diesem Fall nun könnte dasselbe ebenso wie Phosgen durch Wasser in der Weise eine Spaltung erfahren, dafs Kohlensäure, Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff entstehen :

$$Cl–CO–CN + H_2O = CO_2 + HCl + CNH.$$

Ich leitete daher das betreffende Gas in Kalkwasser. Es wurde sofort absorbirt und schied eine beträchtliche Menge kohlensauren Kalk aus. Ein anderer Theil wurde auf Chlor geprüft. Sofort trat eine starke Reaction ein. Etwa gebildetes Cyansilber wurde mit concentrirter Salpetersäure entfernt. Eine dritte Quantität wurde auf Blausäure untersucht und ein beträchtlicher Niederschlag von Berlinerblau erhalten.

Bei einem dieser Versuche wurde bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dichlormethoxylacetonitril der an Mäuseexcremente erinnernde Geruch, welcher dem Cyanurchlorid eigenthümlich ist, wahrgenommen; doch konnten erhebliche Mengen dieses Stoffes nicht nachgewiesen werden. Es scheint nach allen diesen Reactionen unzweifelhaft, dafs zwei Mol. Dichlormethoxylacetonitril in der Weise zerfallen, dafs Brommethyl, Trichloracetamid und Cyanchlorkohlenoxyd gebildet werden. Es wird daher der Zerfall des Dichlormethoxylacetonitrils durch Bromwasserstoff vermuthlich

dadurch eingeleitet, dafs zunächst sich das Methyl unter Bildung von Brommethyl abspaltet und an dessen Stelle Hydroxyl tritt. Diese Hydroxylverbindung spaltet unter Bildung von COClCN Salzsäure ab, welche auf einen anderen Theil einwirkt, indem das Chlor derselben an die Stelle der sich als Wasser abspaltenden Hydroxylgruppe tritt, letzteres aber eine Verseifung der Cyangruppe bedingt, so dafs die Bildung des Trichloracetamids ermöglicht wird. Folgendes Schema diene zur Verdeutlichung des Processes.

I. $CH_3O-CCl_2-CN + HBr = CH_3Br + HO-CCl_2-CN.$

II. $2\,HO-CCl_2-CN = HO-CCl_2-CN + ClCOCN + HCl.$

III. $HO-CCl_2-CN + HCl = CCl_3CONH_2.$

Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf Dichlorisobutoxylacetonitril.

8 g Dichlorisobutoxylacetonitril wurden der Einwirkung von wohl getrocknetem Chlorwasserstoff unterworfen. Augenblicklich begann eine Reaction und die ganze Menge des Nitrils wurde in eine etwas durchscheinende Krystallmasse verwandelt. Nach Verlauf einer halben Stunde wurde der Chlorwasserstoffstrom unterbrochen und der Ueberschufs desselben durch trockene Kohlensäure verdrängt. Hierauf destillirte ich auf dem Wasserbad, wobei die mit dem krystallinischen Product gemischte Flüssigkeit constant bei 68°, dem Siedepunkt des Isobutylchlorids überging. Nachdem der letzte Rest Isobutylchlorid verjagt war, wurde der Rückstand gewogen. Sein Gewicht war beinahe genau übereinstimmend mit dem auf Trichloracetamid berechneten. Der Schmelzpunkt des Körpers lag zwischen 140 und 142°. Durch die Einwirkung von einem Aequivalent Salzsäure auf Dichlorisobutoxylacetonitril entsteht wahrscheinlich zunächst ein Additionsproduct, da nämlich eine Abspaltung von Isobutylchlorid, wodurch vermuthlich ebenfalls

eine Hydroxylverbindung nach der Formel HO–CClClCN gebildet wird, erst nach einiger Zeit bemerkbar ist. Eine zweite Salzsäuremolekel spaltet hierauf, indem Chlor an die Hydroxylgruppe tritt, Wasser ab, welches auf die Cyangruppe verseifend wirkt und auf diese Weise die Bildung des Trichloracetamids veranlafst :

$$C_3H_7CH_2O–CCl_2–CN + 2\,HCl = CCl_3–CONH_2 + C_3H_7CH_2Cl.$$

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die einfach alkoxylirten Nitrile.

Da durch Erhitzen der Nitrile mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren unter Bildung von Ammoniak oder Ammoniaksalzen leicht die correspondirenden Säuren erhalten werden können, so habe ich versucht, vom Dichlormethoxylacetonitril und seinen Homologen zu einer Dichlormethylglycolsäure u. s. w. zu gelangen. Die Anwendung von Alkalien zur Verseifung erschien nach einigen qualitativen Versuchen als durchaus unzweckmäfsig, weil das Alkali beim Erwärmen die Chloratome eliminirt. Salzsäure schien ebenfalls nicht geeignet, weil hierdurch die Methoxylgruppe hätte abgespalten und Trichloressigester gebildet werden können.

Zur Ausführung des Versuchs versetzte ich das Dichlormethoxylacetonitril mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure. Augenblicklich trat eine ziemlich lebhafte Reaction unter Erwärmung des Gemisches ein. Nachdem alle Schwefelsäure zugegeben war, erwärmte ich auf dem Wasserbad einige Zeit, worauf sich beim Erkalten saures schwefelsaures Ammon als schön weifse krystallinische Masse abschied. Da die Reaction ohne jegliche Bräunung verlaufen war, vermuthete ich die Dichlormethylglycolsäure in dem überschüssigen Wasser gelöst. Es trennte sich die Flüssigkeit in zwei deutlich abgegrenzte Schichten, deren eine einen angenehmen ätherischen Geruch besafs. Es hatte sich unter Ab-

spaltung der Methoxylgruppe ein Ester gebildet. Mittelst eines Scheidetrichters wurde derselbe von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch wiederholtes Destilliren konnte ein farbloses, angenehm ätherisch riechendes, bei 151 bis 152° ohne Zersetzung siedendes Product erhalten werden.

0,3025 g ergaben nach Carius 0,736 AgCl = 0,1801 Cl, entsprechend 59,54 pC. Cl; berechnet für Trichloressigsäuremethylester 59,89 pC.

Es hatte sich somit in Folge einer ähnlichen Abspaltung wie durch Bromwasserstoff mittelst Schwefelsäure aus dem Dichlormethoxylacetonitril der Methylester der Trichloressigsäure gebildet. Sein specifisches Gewicht wurde gefunden :

bei 20,2° = 1,4902,
„ 14° = 1,4969.

Der Trichloressigsäuremethylester theilt vollständig die Eigenschaften seiner bekannten Homologen.

Ein Versuch mit der Aethoxylverbindung lieferte vollkommen dasselbe Resultat, da hierbei Trichloressigsäureäthylester, welcher bei 164 bis 166° siedet, gebildet wurde. Auch bei dieser Reaction war nicht die geringste Bräunung wahrzunehmen.

Einige Bemerkungen über die Siedepunkte der untersuchten Stoffe.

Wie schon im Eingang erwähnt, zeigen die untersuchten Nitrile eigenthümliche, bald grofse, bald kleine Aenderungen ihrer Siedepunkte, wenn Chlor durch Sauerstoff in Verbindung mit einem Alkoholradical ersetzt wird.

Vergleichen wir mit ihnen andere organische Verbindungen, so finden wir bei diesen meist ein sehr abweichendes Verhalten.

Nach H. Kopp *) hat in vielen Fällen eine Verbindung RCl ungefähr denselben Siedepunkt, wie die entsprechende Verbindung R–OCH_3. Diese Regel trifft zu, wenn R = C_nH_{2n+1} ist.

	Siedep.		Siedep.
CH_3Cl Chlormethyl	— 23,7°	CH_3OCH_3 Methyläther	— 23,6°
C_2H_5Cl Chloräthyl	+ 12,5°	$C_2H_5OCH_3$ Aethylmethyläther	+ 11°
C_3H_7Cl Chlorpropyl	46,4°	$C_3H_7OCH_3$ Propylmethyläther.	49°

Ebenso wenn R = $C_nH_{2n+1}CO$ ist :

	Siedep.		Siedep.
CH_3COCl Acetylchlorid	51°	CH_3COOCH_3 Essigsäuremethyläther	57,5°
C_2H_5COCl Propionylchlorid	77,8 bis 78,3°	$C_2H_5COOCH_3$ Propionsäuremethyläther	79,9°
C_3H_7COCl Butyrylchlorid norm.	100 bis 101,5°	$CH_3CH_2CH_2COOCH_3$ Buttersäuremethyläther norm.	102,3°
$(CH_3)_2CHCOCl$ Isobutyrylchlorid	92°	$(CH_3)_2CHCOOCH_3$ Isobuttersäuremethyläther	92,3°
C_6H_5COCl Benzoylchlorid	198°	$C_6H_5COOCH_3$ Benzoësäuremethyläther.	199°

Dagegen fällt, wenn R = C_nH_{2n-6} ist, der Siedepunkt durch Eintritt von OCH_3 für Cl :

	Siedep.		Siedep.
$C_6H_5CH_2Cl$ Benzylchlorid	176°	C_6H_5-CH_2OCH_3 Benzylmethyläther.	167 bis 168°

In einzelnen Fällen trifft die Gleichheit der Siedepunkte auch bei mehrwerthigen Radicalen zu :

	Siedep.		Siedep.
CH_2Cl_2 Methylenchlorid	41,6°	$CH_2[OCH_3]_2$ Methylal.	42°

Unter der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dafs der noch nicht dargestellte Dimethyläther des Aethylenglycols etwa 2.19,5° niedriger siede als der Diäthyläther, haben wir ferner :

	Siedep.		Siedep.
$C_2H_4Cl_2$ Aethylenchlorid	84,5°	$C_2H_4[OCH_3]_2$ Glycoldimethyläther.	123,5 — 39 = 84,5°

*) Diese Annalen **96**, 16.

Wenn jedoch in dem Methylenchlorid nur ein Chloratom durch die Gruppe OCH_3 ersetzt wird, so tritt die merkwürdige Erscheinung ein, dafs diese Chlorverbindung höher siedet, als der Methylendimethyläther :

	Siedep.	
CH_2-Cl_2	41,6°	Methylenchlorid
CH_2-Cl-OCH_3	60°	Methylenchlormethyläther (Chlormethylal)
CH_2-$(OCH_3)_2$	42°	Methylendimethyläther.

Nur angenähert gilt die Gleichheit der Siedepunkte bei der Aethylidenverbindung :

	Siedep.		Siedep.
CH_3CHCl_2	57,5°	CH_3CH-$(OCH_3)_2$	64,4°
Aethylidenchlorid		Aethylidendimethyläther.	

Ist das Radical $= CO–C_nH_{2n}–CO$, so ist ebenfalls angenäherte Gleichheit vorhanden :

	Siedep.		Siedep.
CH_2COCl / CH_2COCl	190°	CH_2COOCH_3 / CH_2COOCH_3	198°
Bernsteinsäurechlorid		Bernsteinsäuremethyläther,	

ebenso wenn das Radical $= CH_2–CO$ ist :

	Siedep.		Siedep.
$CH_2ClCOOCH_3$	130°	$CH_2OCH_3COOCH_3$	127°
Monochloressigsäuremethylester		Methylglycolsäuremethylester	
$CH_2ClCOOH$	187°	CH_2OCH_3COOH	198°
Monochloressigsäure		Methylglycolsäure.	

Eine auffallend grofse Siedepunktserhöhung durch Eintritt von Oxymethyl zeigt sich bei folgenden Verbindungen :

	Siedep.		Siedep.
$CO\langle^{Cl}_{Cl}$	+ 8°	$CO\langle^{OCH_3}_{OCH_3}$	91°
Phosgen		Kohlensäuremethyläther	
$CO\langle^{Cl}_{OCH_3}$	67°		
Chlorkohlensäuremethyläther			
$CHCl_3$	61°	$CH(OCH_3)_3$	102°
Chloroform		Orthoameisensäuremethyläther	
NCCl	15,5°	$NCOCH_3$	43 bis 45°
Cyanchlorid		Cyansäuremethyläther	
NC-CCl_3	84°	NC-CCl_2OCH_3	148°
Trichloracetonitril		Dichlormethoxylacetonitril.	

Aehnliches findet sich auch bei aromatischen Verbindungen mit der etwas geringeren Differenz von circa 20° :

	Siedep.		Siedep.
C_6H_5Cl Monochlorbenzol	132°	$C_6H_5OCH_3$ Anisol	152°
$C_6H_4Cl_2$		$C_6H_4(OCH_3)_2$	
o-Dichlorbenzol	179°	Brenzcatechindimethyläther	205°
m-Dichlorbenzol	172°	Resorcindimethyläther	214°
p-Dichlorbenzol	172°	Hydrochinondimethyläther	unbekannt
$C_6H_4\langle^{NO_2}_{Cl}$		$C_6H_4\langle^{NO_2}_{OCH_3}$	
o-Nitrochlorbenzol	243°	o-Nitroanisol	265 od. 276°
m-Nitrochlorbenzol	236°	m-Nitroanisol	258°
p-Nitrochlorbenzol	242°	p-Nitroanisol	260°.

Während in vielen Fällen die Methoxylgruppe mit einem Atom Chlor hinsichtlich des Siedepunkts gleichwerthig erscheint, giebt es auch solche Beispiele, wo eine Verbindung RCl ungefähr denselben Siedepunkt wie die entsprechende ROC_2H_5 besitzt.

	Siedep.		Siedep.
$CH_3CH\langle^{Cl}_{OC_2H_5}$ Aethylidenchloräthyläther	98°	$CH_3CH\langle^{OC_2O_5}_{OC_2H_5}$ Acetal	104°
$CHCl_2CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ Dichloracetal	183°	$CH[OC_2H_5]_2CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ Glyoxalacetal	180°
$C_3H_5Cl(OC_2H_5)_2$ Diäthylchlorhydrin	183°	$C_3H_5(OC_2H_5)_3$ Triäthylin	185°
$CH_2ClCHOHCH_2Cl$ Dichlorhydrin	177°	$CH_2(OC_2H_5)CHOHCH_2Cl$ Aethylchlorhydrin	183°
$CH_2ClCONH_2$ Monochloracetamid	225°	$CH_2(OC_2H_5)CONH_2$ Aethylglycolsäureamid	225°
CH_2ClCN Monochloracetonitril	126°	$CH_2(OC_2H_5)CN$ Oxäthylacetonitril	134°
		$CCl_2OC_2H_5CN$ Dichloräthoxylacetonitril	161°
		$CCl[OC_2H_5]_2CN$ Monochlordiäthoxylacetonitril	161°
		$C[OC_2H_5]_3CN$ Triäthoxylacetonitril.	161°

In diesen Verbindungen steigt der Siedepunkt regelmäfsig um 20° für jedes CH_2, wenn höhere Alkoholradicale eingeführt werden :

	Siedep.	
$CCl_2[OC_3H_7]CN$ Dichlorpropoxylacetonitril	183°	(183 — 20 = 163°)
$CCl[OC_3H_7]_2CN$ Monochlordipropoxylacetonitril	200°	(200 — 2 × 20 = 160°)
$C[OC_3H_7]_3CN$ Tripropoxylacetonitril	218°	(218 — 3 × 20 = 158°)
$CCl_2[OC_4H_9]CN$ Dichlorisobutoxylacetonitril.	195°	

In anderen Fällen zeigt sich eine bedeutende Siedepunktserhöhung durch den Eintritt von Aethoxylgruppen für Chlor:

		Siedep.
Phosgen	$CO\text{-}Cl_2$	+ 8°
Chlorkohlensäureäthyläther	$CO\text{-}ClO\text{-}C_2H_5$	94°
Kohlensäurediäthyläther	$CO\text{-}(OC_2H_5)_2$	126°
Chloroform	$CHCl_3$	61°
Orthoameisensäureäthyläther	$CH\text{-}(OC_2H_5)_3$	146°
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	77°
Orthokohlensäureäthyläther	$C\text{-}(OC_2H_5)_4$	159°
Trichloräthan	CH_3CCl_3	74,5°
Orthoessigsäureäthyläther	$CH_3C\text{-}(OC_2H_5)_3$	142°
Cyanchlorid	$NC\text{-}Cl$	15,5°
Isocyansäureäthyläther	$NC\text{-}OC_2H_5$	60°
Tricyanchlorid	$N_3C_3Cl_3$	190°
Isocyanursäureäthyläther	$N_3C_3[OC_2H_5]_3$	276°
Trichloracetonitril	$NC\text{-}CCl_3$	84°
Dichloräthoxylacetonitril	$NC\text{-}CCl_2OC_2H_5$	161°.
Dagegen :		
Monochlordiäthoxylacetonitril	$NC\text{-}CCl(OC_2H_5)_2$	161°
Triäthoxylacetonitril	$NC\text{-}C(OC_2H_5)_3$	161°.

Ein Blick auf diese Zusammenstellung nun läfst erkennen, dafs einerseits durch Austausch von Chlor gegen Methoxyl in sehr vielen Fällen keine Aenderung des Siedepunkts der Verbindung hervorgerufen wird; andererseits aber zeigt sich auch die Eigenthümlichkeit, dafs Chlor bei manchen anderen Verbindungen mit der Aethoxylgruppe gleichwerthig ist. Dies findet namentlich bei den Siedepunkten der von mir dargestellten Körper statt; sobald in denselben erst einmal ein Chloratom durch Aethoxyl ersetzt ist, bewirkt der Austausch des zweiten keine Aenderung des Siedepunkts mehr.

Notiz zu Herrn Paul Volkmann's Bemerkungen;

von *Robert Schiff.*

(Eingelaufen den 5. April 1885.)

Herr Paul Volkmann hat im Bd. **228**, S. 96 dieser Annalen meine Arbeiten über Capillaritätsconstanten einer eingehenden Besprechung unterworfen, auf deren theoretischen Theil ich in keiner Weise einzugehen gesonnen bin, indem ich mich seiner hierin unbestreitbaren Autorität willig unterordne, nur sei mir erlaubt, einige Bemerkungen über seine Neuberechnung meiner Werthe hinzuzufügen.

Aus den in meiner Abhandlung angegebenen Meniskushöhen berechnet Herr Volkmann die zugehörigen Randwinkel, welche Er zur Correction meiner Angaben benutzt. Ich glaube, dafs hierdurch die gegebenen Werthe von a^2 zwar theoretisch verbessert, aber praktisch verschlechtert werden, denn die Höhen der Menisken, wie ich sie bestimmen konnte, geben eine viel zu unsichere Grundlage für eine derartige Berechnung ab. Deshalb dachte ich auch in meiner Abhandlung nicht daran, auf die entsprechenden Werthe der Randwinkel Werth legen zu dürfen und berechnete dieselben überhaupt nicht mehr.

Man bedenke die Schnelligkeit, mit welcher man bei einer stets langsam verdunstenden Flüssigkeit die betreffenden vier Cathetometereinstellungen und Noniusablesungen, verbunden mit fortwährend wechselnder Augenaccommodation, machen mufs und man wird sich eine Vorstellung davon machen können, ob hier auf eine Genauigkeit von auch nur 0,06 mm überhaupt noch zu hoffen sei. Dabei erwäge man, dafs die der Glaswand sich anschmiegende Flüssigkeitslamelle so allmählich und so verschwommen in dieselbe übergeht, dafs,

besonders bei raschem Beobachten, ein Erfassen des wahren Contactpunkts fast undenkbar ist und der hierbei zu begehende Fehler wird der Natur des Objects gemäfs stets zu einer Verringerung der Meniskushöhe beitragen.

Ich hätte wohl besser daran gethan, die Menisken überhaupt nicht zu messen und unter der Annahme, der Randwinkel sei gleich Null, die Correction stets auf ein Drittel des Radius anzuschlagen. Es setzt dies freilich eine vollständige Benetzung voraus, welche Herr Volkmann, gestützt auf die Meniskushöhen, in allen Fällen bestreiten zu müssen glaubt. Diesen Schlufs kann ich jedoch nicht annehmen.

Herr Volkmann sagt Petroleum z. B. benetze gut. Was ist nun aber Hexan, Octan, Decan anderes? Und sind Amylen, Diallyl, Benzol, Toluol und alle die anderen untersuchten Kohlenwasserstoffe in dieser Beziehung so grundverschieden von den Petroleums? Benetzen die fettlösenden absoluten Alkohole und Aether das Glas nicht, besonders wenn dasselbe mit Säuren gereinigt und mit destillirtem reinem Aethylalkohol zu wiederholten Malen gewaschen und in staubfreiem Luftstrom getrocknet worden ist?

Herr Volkmann zieht aus seinen Bedenken folgenden Schlufs (S. 103):

„Die Beobachtung derselben Flüssigkeit an ganz verschiedenen Tagen bei neuer Füllung würde im Fall grofser Randwinkel ganz andere Steighöhen geliefert haben.“

Es läfst sich durch Thatsachen zeigen, dafs diese Schlufsfolgerung nicht zutrifft.

Vor etwa drei Monaten habe ich Herrn Volkmann einen Separatabdruck einer neuen ausgedehnten Untersuchung *)

*) R. Accademia dei Lincei Rom. 1884. Siehe auch Gazzetta chimica italiana 1884.

über denselben Gegenstand zugeschickt, in welchem die Antwort auf diese Schlufsfolgerung schon enthalten ist.

Bei der ersten Untersuchung (1883) hatte ich mit einem offenen U-förmigen Capillarrohr (es sei mit A bezeichnet) und einem gewöhnlichen Cathetometer gearbeitet, während ich nun ein neues anders gestaltetes Rohr (es heifse B) und einen neuen eigens hierzu construirten Schraubencathetometer benutze. Aufserdem beobachte ich jetzt nicht nur bei Siedehitze, sondern bin in der Lage, durch Beobachtungen bei ansteigenden Temperaturen die Interpolationsformeln für a^2 zu entwickeln und hieraus den Werth desselben beim Siedepunkt zu bestimmen.

Mit diesen so ganz und in allen Punkten verschiedenen Methoden habe ich eine Anzahl, zum Theil schon früher studirte Verbindungen untersucht und theile hier aus der angeführten Arbeit (1884) einige Zahlen mit.

Benzol :

1883 mit Rohr A beim Siedepunkt beobachtet $a^2 = 5{,}245$ mm.
1884 „ „ B „ „ „ $a^2 = 5{,}253$ „
1884 „ „ B durch Interpolationsverfahren $a^2 = 5{,}240$ „

Furfurol :

Mit Rohr A beim Siedepunkt beobachtet $a^2 = 5{,}205$ mm.
„ „ B durch Interpolationsverfahren $a^2 = 5{,}195$ „

Anisol :

Mit Rohr B zwei Proben verschiedener Herkunft durch Interpolationsverfahren untersucht, ergaben :

Probe I $a^2 = 4{,}554$ mm.
„ II $a^2 = 4{,}554$ „

Benzylchlorid :

Mit Rohr B zwei verschiedene Proben wie eben gesagt :

Probe I $a^2 = 4{,}201$ mm.
„ II $a^2 = 4{,}238$ „

Epichlorhydrin :

Mit Rohr A beim Siedepunkt beobachtet $a^2 = 4{,}620$ mm.
„ „ B durch Interpolationsverfahren $a^2 = 4{,}620$ „

Nitromethan :

Mit Rohr A beim Siedepunkt beobachtet $a^2 = 5{,}056$ mm.
„ „ B durch Interpolationsverfahren $a^2 = 5{,}087$ „

Aufserdem füge ich noch zwei Substanzen bei, deren Steighöhen nach Herrn Volkmann's Berechnung besonders fehlerhaft sein sollen.

Xylol, meta-, 1,3 :

1883 mit Rohr A beim Siedepunkt beobachtet $a^2 = 4{,}44$ mm.
1885 „ „ B „ „ „ $a^2 = 4{,}48$ „

Propylalkohol, norm. :

1883 mit Rohr A beim Siedepunkt beobachtet $a^2 = 4{,}72$ mm.
1885 „ „ B „ „ „ $a^2 = 4{,}75$ „

In der neuen Arbeit findet sich aufserdem folgender Satz : Bei Wiederholung der Bestimmungen von a^2 für zahlreiche Substanzen, welche schon voriges Jahr studirt worden waren, habe ich nur für das Dimethylacetal einigermafsen bedeutende Unterschiede gefunden. Vielleicht war damals ein Flüssigkeitströpfchen in einer der Aeste des Röhrchens unbeachtet geblieben, das einen Partialdruck ausüben mufste. Zur gröfseren Sicherheit habe ich das Studium mit den drei mir jetzt zur Verfügung stehenden Methoden wiederholt."

Dimethylacetal :

Mit Rohr A beim Siedepunkt beobachtet $a^2 = 4{,}303$ mm
„ „ B „ „ „ $a^2 = 4{,}297$ „
„ „ B durch Interpolationsverfahren $a^2 = 4{,}303$ „

Schliefslich sei noch bemerkt, dafs Ende 1883 Herr M. P. de Heen in seiner „Physique comparée" Interpolationsformeln für die Aenderungen von a^2 mit der Temperatur für eine Reihe von Körpern mitgetheilt hat. Die Mehrzahl der Substanzen hatte ich auch untersucht und stimmen unsere Resultate im Allgemeinen gut überein. Ein Vergleich unserer Ergebnisse ist in meiner angeführten zweiten Abhandlung (1884) enthalten.

Nach dem Vorgebrachten glaube ich die auf den zweifel-

haften Meniskushöhen fufsende Neuberechnung meiner Resultate durch Herrn Volkmann zurückweisen zu dürfen und spreche ich die Ueberzeugung aus, dafs, wie wohl die Zukunft zeigen wird, meine Resultate innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen richtig sind.

Modena, April 1885.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

(Eingelaufen den 30. April 1885.)

Ueber Nitrirung von Zimmtsäurederivaten;

von *Paul Friedländer.*

Bei der Behandlung der Paranitroderivate des Toluols *) und einiger verwandten Verbindungen [Phenylessigsäure **), Hydrozimmtsäure ***)] mit concentrirter HNO_3 bilden sich bekanntlich Dinitroderivate von der Stellung 1, 2, 4 (Orthoparadinitrotoluol u. s. w.).

Einen analogen Verlauf der Reaction voraussetzend untersuchte ich vor einiger Zeit die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf *Paranitrozimmtsäureäther*, welcher hierbei in der That in eine Verbindung von der erwarteten Zusammensetzung übergeführt wird.

*) Beilstein und Kuhlberg, diese Annalen **155**, 13.

) Radziszewski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2, 210; S. Gabriel und R. Meyer, daselbst **14**, 823.

***) S. Gabriel und J. Zimmermann, Ber. d. deusch. chem. Ges. **13**, 1680.

Eine nähere Untersuchung zeigte indessen sofort, dafs dem hierbei entstehenden *Dinitrozimmtsäureäther* nicht die erwartete Constitutionsformel $1,4\,C_6H_3(NO_2)_2-CH=CH-CO_2C_2H_5$ zukommen konnte. Bei der Oxydation lieferte die Verbindung glatt *Paranitrobenzoësäure* resp. *Paranitrobenzaldehyd* und der eingetretene Salpetersäurerest mufste sich daher mit der Seitenkette der Paranitrozimmtsäure in Verbindung gesetzt haben.

Es galt nun zunächst die Frage zu entscheiden, ob die entstandene Verbindung als ein Derivat des Salpetrigsäureäthers zu betrachten sei, oder ob dieselbe eine wahre Nitroverbindung darstelle und welches Wasserstoffatom der Seitenkette in diesem Fall durch die Nitrogruppe vertreten wäre. Die Lösung dieser Fragen gelang durch die Auffindung zweier wesentlich von einander verschiedenen Reactionen, welche beide von einander unabhängig zu demselben Resultat führten.

Kocht man nitrirten Paranitrozimmtsäureäther mit Wasser, so findet ein glatter Zerfall des Moleculs statt; die hierbei entstehenden Producte sind *Paranitrobenzaldehyd*, *Nitromethan*, Kohlensäure und Alkohol und der Vorgang läfst sich durch die Gleichung ausdrücken :

$$C_{11}H_{10}N_2O_6 + 2\,H_2O = C_7H_5NO_3 + CH_3NO_2 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

In ähnlicher Weise wirken verdünnte oder concentrirte Säuren auf die Verbindung ein; es entsteht gleichfalls Paranitrobenzaldehyd, Alkohol und Kohlensäure in theoretischer Menge; an Stelle des Nitromethans aber enthält die vom Aldehyd durch Destillation mit Wasserdampf befreite Reactionsflüssigkeit eine entsprechende Menge von an die betreffende Säure gebundenem *Hydroxylamin*, das sich in bekannter Weise durch Einwirkung von Säure auf das zunächst entstehende Nitromethan gebildet hatte.

Aus der angeführten Zersetzung ist man nun in hohem Grad berechtigt zu schliefsen :

erstens, dafs der eingetretene Salpetersäurerest in der That (wegen der Bildung von Nitromethan) in der Form der Nitrogruppe ein Wasserstoffatom ersetzt hat;

zweitens, dafs diese Substitution (wegen der gleichzeitigen Bildung von Aldehyd und Kohlensäure) am zweiten Kohlenstoffatom der Seitenkette d. h. in der α-Stellung vor sich gegangen ist. Die Structurformel der erhaltenen Nitroverbindung ist daher die folgende :

$$C_{11}H_{10}N_2O_6 = NO_2.C_6H_4-CH=C(NO_2)-CO_2C_2H_5$$

und der beschriebene Zerfall des Moleculs vollzieht sich durch Aufnahme von Wasser an der Stelle der doppelten Bindung :

$$C_6H_4\begin{matrix}-CH=C(NO_2)-COOC_2H_5\\ \diagdown NO_2 \quad H \quad OH\end{matrix}$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHO\\ \diagdown NO_2\end{matrix} + CH_3NO_2 + CO_2 + C_2H_5OH,$$

eine Zersetzung, welche vollständig der von Claissen und Crismer *) bei der Benzalmalonsäure $C_6H_5CH=C(CO_2H)CO_2H$ beschriebenen entspricht, mit welcher der Dinitrozimmtsäureäther auch einige andere charakteristische Eigenschaften theilt (siehe weiter unten) **).

Nach diesem Schema ist die Umwandlung des Nitrirungsproducts der *Paranitrozimmtsäure*, des *Paradinitrostyrols*, $NO_2.C_6H_4-CH=CH.NO_2$, durch concentrirte Schwefelsäure ohne weiteres verständlich. Erwärmt man diese Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°, so entweicht reines Kohlenoxyd. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich gelbliche

---

*) Diese Annalen **218**, 129.

**) Vgl. auch die analoge Zersetzung des Nitroamylens :

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\diagdown C=CNO_2-CH_3$$

in Aceton und Nitroäthan beim Erhitzen; L. Haitinger, Monatsh. **2**, 286.

Flocken aus, die sich beim Uebersättigen der sauren Flüssigkeit mit Natronlauge mit braungelber Farbe lösen und aus fast reinem *Paranitrobenzaldoxim* bestehen :

$NO_2 . C_6H_4 . CH=CHNO_2 + H_2O = NO_2 . C_6H_4 . CHO + CH_3NO_2$;

$NO_2.C_6H_4.CHO + NH_3O + CO = NO_2.C_6H_4.CH=NOH + H_2O + CO$.

Das durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitromethan entstehende Hydroxylamin verbindet sich bereits in der sauren Flüssigkeit zum gröfsten Theil mit Paranitrobenzaldehyd.

Diese Reaction gilt für alle weiter unten beschriebenen Nitroderivate der Zimmtsäure, welche die Nitrogruppe in der α-Stellung enthalten.

Ein weiterer Nachweis, speciell für die Constitution des *Para*dinitrozimmtsäureäthers, läfst sich in folgender Weise führen.

Bei vorsichtiger Reduction wird Paradinitrozimmtsäureäther in eine *Diamidohydrozimmtsäure* übergeführt, welche sich als identisch mit dem von Erlenmeyer und Lipp*) dargestellten *Paraamidophenylalanin* erwies und durch Einwirkung von salpetriger Säure in *Tyrosin* übergeführt werden konnte. Da letzteres nach den Untersuchungen von Erlenmeyer **) nur das α-Amidoderivat der Paraoxyphenylpropionsäure sein kann, kommt auch einer Nitrogruppe des Paradinitrozimmtsäureäthers die α-Stellung zu und die Structurformel desselben ist daher in obiger Weise zu schreiben :

$$NO_2 . C_6H_4-CH=C(NO_2)-CO_2C_2H_5.$$

Bei der Behandlung des Paranitrozimmtsäureäthers mit Salpeterschwefelsäure findet hiernach eine Substitution in der Seitenkette statt.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1544.

) Daselbst **15, 1006.

Die Bildung einer *Paranitrophenyl-α-nitroacrylsäure*, kürzer α-4-Dinitrozimmtsäure, wie man die entstandene Verbindung bezeichnen mufs, ist um so bemerkenswerther, wenn man berücksichtigt, dafs die Entstehung wahrer Nitroderivate der Fettreihe bei directem Nitriren mit Salpetersäure nur in seltenen Fällen beobachtet ist. Sieht man von den Substanzen ab, welche nach complicirten, gröfstentheils noch nicht genügend untersuchten Reactionen entstehen oder deren Constitution noch nicht sicher festgestellt ist *), so beschränkt sich unsere Kenntnifs derartiger Nitrirungsprocesse auf die Bildung von *Dilitursäure* aus Barbitursäure **), von *Nitrokohlenstoff* aus Nitroform ***), von *Nitroisovaleriansäure* aus Isovaleriansäure †), von Nitrobutylen und Nitroamylen aus Trimethylcarbinol resp. Isobutylen und Dimethyläthylcarbinol ††), endlich von Phenylnitroäthylen (ω-Nitrostyrol) aus Phenylisocrotonsäure †††) und aus Styrol *).

---

*) Hierher gehört die Bildung von Dichlordinitromethan aus Naphtalinchlorid (Marignac, diese Annalen **38**, 16), von Dinitroäthan resp. Dinitropropan aus Propion resp. Butyron (Chancel, Bull. soc. chim. **31**, 504), von Trinitroacetonitril aus Fulminursäure (Schischkow, diese Annalen **49**, 310), von Tribromdinitropropionsäure aus Dibromphloroglucin (Benedikt, daselbst **184**, 255), von Dinitrocapronsäure aus Camphersäure (Kachler, (diese Annalen **191**, 144), von Mono- oder Di-(?)bromdinitromethan aus Aethylenbromid, aus Tribromanilin (Losanitsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 471; **16**, 51) und aus α-Dibromcampher (Kachler und Spitzer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1311), endlich von Nitrodiphenylmethan aus Diphenylmethan (R. Anschütz und C. Romig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 935).

) Baeyer, diese Annalen **130, 140.

***) Schischkow, diese Annalen **119**, 248.

†) J. Bredt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1782; **15**, 2318.

††) L. Haitinger, diese Annalen **193**, 366; Monatsh. f. Chemie **2**, 286.

†††) H. Erdmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 412.

*) Simon, diese Annalen **31**, 269; Blyth und A. W. Hofmann, diese Annalen **53**, 297; Alexejeff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1209; vgl. B. Priebs, diese Annalen **225**, 319.

Eine gewisse Analogie zwischen der Bildung der zuletzt angeführten Nitroderivate und der Nitrirung des Paranitrozimmtsäureäthers ist unverkennbar; immerhin bieten beide Reactionen sowohl in der Art der Ausführung, wie im quantitativen Verlauf bedeutende Verschiedenheiten. Es mufste daher die Frage aufgeworfen werden, welchem Umstand die glatte Nitrirung der Paranitrozimmtsäure *) bei Einwirkung von Salpeterschwefelsäure zuzuschreiben sei.

Zur Verallgemeinerung der Reaction wurden daher zunächst einige Derivate der Zimmtsäure auf ihr Verhalten gegen *Salpeterschwefelsäure* untersucht, wobei sich ergab, dafs sich *Metanitrozimmtsäure* der Paraverbindung durchaus analog verhält und wie diese glatt in *Metanitro-α-nitroacrylsäure* resp. deren Derivate übergeführt wird, die selbst im äufseren Habitus die gröfste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Isomeren zeigen.

Bei der *Orthonitrozimmtsäure* bewirkte die zur Einleitung der Reaction nothwendige concentrirte Schwefelsäure die Bildung complicirter, nicht näher untersuchter Zersetzungsproducte, indem sich vermuthlich durch die Gegenwart dieses Reagenses Verbindungen der Indoïnreihe **) bilden.

Die Nitrirung der *Orthoamidozimmtsäure* vollzieht sich in zwei von einander trennbaren Phasen. Zunächst bilden

*) Dafs hierbei die tertiäre, aromatischen Kohlenwasserstoffen analoge Bindung des durch die Nitrogruppe substituirten Wasserstoffatoms der Seitenkette =CH- von wesentlichem Einflufs ist, geht schon daraus hervor, dafs Paranitro*hydro*zimmtsäure bei gleicher Behandlung ein durchaus abweichendes Verhalten zeigt, indem sie hierbei in 1,4-Dinitrohydrozimmtsäure übergeführt wird. Eine weitere nothwendige Bedingung scheint die Anwesenheit einer Nitrogruppe zu sein, welche hier wie in vielen anderen Fällen dem Molecul die nöthige Stabilität energisch wirkenden Reagentien gegenüber verleiht (vgl. weiter unten).

) A. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13, 2257.

sich durch Eintritt einer Nitrogruppe in den Benzolkern zwei isomere *Nitroamidozimmtsäuren,* welche von einander getrennt und durch ihre Derivate (Aether, innere Anhydride) scharf von einander geschieden werden konnten. Bei längerer Einwirkung von Salpeterschwefelsäure wird jedoch auch hier die Seitenkette angegriffen, indem aus der freien Nitroamidosäure durch Kohlensäureabspaltung Dinitroamidostyrol resp. Nitroamidobenzaldehyd entsteht. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindungen unterblieb ihrer leichten Zersetzlichkeit und harzartigen Natur wegen.

Ein ähnliches Verhalten zeigte *Paramidozimmtsäure,* jedoch findet hierbei der Eintritt einer Nitrogruppe in die Seitenkette viel leichter statt, als bei der Orthoverbindung. Selbst bei Anwendung einer zur Nitrirung ungenügenden Menge Salpeterschwefelsäure bilden sich hierbei direct unter Kohlensäureabspaltung zwei isomere *Dinitroamidostyrole* von der Constitution $C_6H_3(NO_2)(NH_2) . CH{=}CHNO_2$.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dafs Zimmtsäure resp. deren Substitutionsproducte beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure zunächst in Mononitroderivate der Benzolreihe, in zweiter Linie aber glatt in die entsprechenden α-Nitroacrylsäureverbindungen umgewandelt werden.

Während die Aether dieser Säuren, wenn auch leicht zersetzlich, im freien Zustand beständig sind, spalten die freien Phenyl-α-nitroacrylsäuren bereits unter 0° Kohlensäure ab und gehen in die entsprechenden Styrolderivate über; eine Eigenschaft, die vermuthlich allen α-Nitrofettsäuren *) zukommt.

---

*) Vgl. Preibisch (J. pr. Chem. [2] **8**, 316); Forcrand (Bl. **31**, 536); ferner J. Bredt, Bildung von Dinitropropan $(CH_3)_2C(NO_2)_2$ beim Kochen von Isobuttersäure mit concentrirter Salpetersäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2318).

Die bei der Nitrirung der Phenylacrylsäure gewonnenen Resultate machen es nun wahrscheinlich, dafs sich auch andere ungesättigte Fettsäuren, vor allem Acrylsäure selbst, α-Crotonsäure CH_3–CH=$CHCO_2H$ u. s. w. gegen Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure in ähnlicher Weise verhalten und durch directe Nitrirung in Nitroderivate der Fettreihe übergehen.

Eine Untersuchung in diesem Sinn ist bereits begonnen und ich hoffe über die Ergebnisse derselben in einer zweiten Mittheilung bald Näheres bringen zu können.

Nitrirung von Paranitrozimmtsäure *);

von *P. Friedländer* und *J. Mähly.*

Paradinitrozimmtsäureäther, NO_2–C_6H_4CH=$CNO_2CO_2C_2H_5$.

Zur Darstellung des Dinitrozimmtsäureäthers wurde Paranitrozimmtsäureäthyläther benutzt, wie derselbe in nicht ganz reinem Zustand in der badischen Anilin- und Sodafabrik als Nebenproduct bei der Fabrikation der Orthonitrophenylpropiolsäure gewonnen wird. Man trägt denselben ohne vorhergehende Reinigung unter Umrühren in ein abgekühltes Gemisch von 2 Th. Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, wobei man durch Kühlwasser Sorge trägt, dafs die Temperatur nicht in Folge der schwachen Wärmeentwicklung über 30° steigt. Der Paranitrozimmtsäureäther löst sich leicht in dem Nitrirungsgemisch auf, das nach beendeter Operation auf Eis gegossen wird; 80 bis 100 g lassen sich auf diese Weise bequem auf einmal verarbeiten. Das zunächst teigig ausgeschiedene Nitrirungsproduct wird

*) Vgl. die vorläufigen Mittheilungen darüber in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 848 und 1023.

durch wiederholtes Waschen mit Wasser und sehr verdünnter Sodalösung von den letzten Spuren hartnäckig anhaftender Säure befreit und erstarrt dann zu einem harten brüchigen Kuchen. Zur weiteren Reinigung löst man die Verbindung in heifsem Benzol, woraus sie beim Erkalten durch Ligroïn in Form von glänzend weifsen flimmernden Blättchen ausgeschieden wird, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether chemisch rein sind.

In derselben Weise wird Paradinitrozimmtsäuremethyläther dargestellt und gereinigt.

Die so dargestellten Verbindungen gaben bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formeln $C_{11}H_{10}N_2O_6$ resp. $C_{10}H_8N_2O_6$ stimmten :

1. 0,2355 g gaben 0,4267 CO_2 und 0,0828 H_2O.
2. 0,2512 g „ 0,4601 „ „ 0,0885 „
3. 0,2100 g „ 20,4 cbcm N.
4. 0,2213 g „ 21,3 „ „

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_6$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	49,63	49,42	49,95	—	—
H	3,79	3,91	3,92	—	—
N	10,56	—	—	11,10	11,14.

0,2564 g gaben 0,4522 CO_2 und 0,0792 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_6$	Gefunden
C	47,62	48,08
H	3,17	3,39.

Der Dinitrozimmtsäureäthyläther schmilzt bei 109 bis 110°, der Methyläther bei 127°, bei höherem Erhitzen zersetzen sich beide. Sie lösen sich leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton, etwas schwieriger in Aether und sind in Wasser und Ligroïn nahezu unlöslich. In Alkohol lösen sie sich leicht, jedoch unter Veränderung (siehe weiter unten).

Bei der Einwirkung energischer Oxydationsmittel (kurzes Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig) werden sie glatt und quantitativ in Paranitrobenzoësäure verwandelt,

während schwächer wirkende Mittel, wie chromsaures Kali und Eisessig, Salpeterschwefelsäure u. a. eben so glatt Paranitrobenzaldehyd liefern*). Der auf diese Weise dargestellte Aldehyd stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit dem von O. Fischer und Ph. Greiff**) aus Paranitrobenzylchlorid erhaltenen überein; er schmilzt bei 106°.

0,2543 g gaben 0,5160 CO_2 und 0,0792 H_2O.

0,2101 g „ 18,6 cbcm N.

	Berechnet für $C_7H_5NO_3$	Gefunden	
C	55,63	55,34	—
H	3,31	3,46	—
N	9,23	—	9,60.

Obwohl in Wasser fast unlöslich, werden beide Dinitrozimmtsäureäther beim Kochen damit vollständig zersetzt. Bei mehrstündigem Erhitzen mit viel Wasser (50 Th.) am Rückflufskühler erhält man schliefslich eine fast farblose Lösung, aus der beim Erkalten lange weifse Nadeln von reinem Paranitrobenzaldehyd auskrystallisiren (Schmelzpunkt 106°). Während des Kochens ist die Entwicklung reichlicher Mengen von Kohlensäure durch vorgelegtes Barytwasser leicht zu constatiren. Beim Ueberdestilliren der Reactionsflüssigkeit gehen mit den ersten Tropfen Aethyl- resp. Methylalkohol über, sodann entweicht mit den Wasserdämpfen in geringer Menge ein leicht flüchtiges, in Wasser unlösliches Oel von intensivem Geruch, das durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge, die es mit hellgelber Farbe löst, von gleichzeitig übergegangenem Paranitrobenzaldehyd getrennt wird. Das Verhalten

*) Diese Reaction bildet den Inhalt eines deutschen Reichspatents Nr. 15743 vom 20. Februar 1881; vgl. auch die hierauf bezüglichen Versuche von A. Basler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2714.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13, 669.

dieses Oels (Löslichkeit in Alkalien, Nitrolsäurereaction *)) lassen an seiner Identität mit *Nitromethan* keinen Zweifel.

Die Bildung dieser Zersetzungsproducte findet daher in folgender Gleichung ihren Ausdruck :

$$C_6H_4\begin{cases}CH=C(NO_2)CO_2C_2H_5\\NO_2\end{cases} + H_2O$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\NO_2\end{cases} + CH_3NO_2 + CO_2 + C_2H_6O.$$

In analoger Weise — unter Berücksichtigung der bekannten Zersetzung **) des Nitromethans in Hydroxylamin und Ameisensäure resp. Kohlenoxyd — verläuft die Einwirkung von verdünnter oder concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure auf Dinitrozimmtsäureäther in der Wärme.

Trägt man denselben in kleinen Mengen (gröfsere Quantitäten erleiden durch spontane Erhöhung der Temperatur völlige Zersetzung) in erwärmte concentrirte Schwefelsäure ein, so dafs die Temperatur 110° nicht übersteigt, so zersetzt sich die Verbindung unter stürmischer Gasentwicklung (CO_2 und CO). Giefst man nach beendeter Reaction die Lösung in kaltes Wasser und versetzt unter Abkühlung mit wenig überschüssiger Natronlauge, so lösen sich die zunächst abgeschiedenen krystallinischen Flocken mit braungelber Farbe vollständig auf. Kohlensäure fällt aus der Lösung hellgelbe Krystalle einer neuen Verbindung, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden und dann den Schmelzpunkt 128° besitzen.

0,2624 g gaben 40,4 cbcm N.

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$	Gefunden
N	16,86	16,98.

*) Siehe V. Meyer, diese Annalen **180**, 139.

) Vgl. Preibisch, Journ. f. prakt. Chem. **8, 316; V. Meyer und Locher, diese Annalen **180**, 163.

Die Verbindung besitzt daher die Zusammensetzung des *Paranitrobenzaldoxims* $NO_2 . C_6H_4 . CH=NOH$; ein directer Vergleich mit einem synthetisch aus Paranitrobenzaldehyd und Hydroxylamin dargestellten Präparat ergab eine völlige Uebereinstimmung der Eigenschaften und Bestätigung der von S. Gabriel und M. Herzberg*) gemachten Angaben.

Durch kochendes Wasser wird es nicht angegriffen; beim Erhitzen mit Salzsäure dagegen spaltet es sich in Paranitrobenzaldehyd und Hydroxylamin, die sich beim Erkalten fast vollständig wieder zu Aldoxim vereinigen.

In demselben Sinn verläuft folgende Zersetzung des Paradinitrozimmtsäureäthers : Kocht man denselben in einer Abdampfschale mit verdünnter Salzsäure unter wiederholter Erneuerung der letzteren, so bleibt beim Verdampfen, während Paranitrobenzaldehyd mit den Wasserdämpfen entweicht, als Rückstand eine ansehnliche Menge eines weifsen krystallinischen Salzes zurück, das durch seine charakteristischen Reactionen leicht als salzsaures Hydroxylamin erkannt wird.

Etwas anders als gegen HCl verhält sich Paradinitrozimmtsäureäther gegen Bromwasserstoff. Es wird nämlich, besonders leicht, wenn man zur Lösung des Aethers in Eisessig eine concentrirte Lösung von BrH in Eisessig zufügt, von der ungesättigten Verbindung ein Molecul HBr aufgenommen, unter Bildung eines krystallinischen Additionsproducts, das jedoch nicht näher untersucht wurde, da es von der Mutterlauge getrennt an der Luft, schneller beim Stehen im Vacuum über Kalk den aufgenommenen Bromwasserstoff wieder abgiebt und den Dinitroäther in Form einer halbflüssigen zähen Masse regenerirt. Freies Brom wird von der Verbindung weder in flüssigem oder gelöstem Zustand, noch in Dampfform aufgenommen. Es erinnert dieses Verhalten an die

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2000.

Beobachtung von V. Drewsen*), wonach die Additionsfähigkeit der Zimmtsäure durch den Eintritt einer Nitrogruppe in den Benzolkern bedeutend abgeschwächt wird, so dafs beispielsweise die Para- wie auch die Orthonitropropiolsäure nur 2 At. Brom zu binden im Stand ist.

Weniger glatt und einfach als die Spaltung durch Säuren sind die Zersetzungen, welche der α-4-Dinitrozimmtsäureäther durch Alkalien erleidet. Während er in der Kälte von kohlensauren oder caustischen Alkalien nicht gelöst, nach einiger Zeit aber unter Braunfärbung zersetzt wird, löst er sich beim Erhitzen mit diesen Reagentien unter sofort eintretender vollständiger Zersetzung auf. In der dunkelbraunen, binnen kurzer Zeit sich trübenden Lösung lassen sich neben amorphen humusartigen Producten Paranitrobenzoësäure, Paranitrobenzaldehyd, salpetrige Säure und Kohlensäure nachweisen. Daneben entsteht bei Einhaltung nachstehender Bedingungen eine Verbindung von charakteristischem Aussehen, über deren Constitution sich noch nichts Sicheres sagen läfst.

Kocht man nämlich 1 Th. Dinitrozimmtsäureäther mit ca. 50 Th. einer 5procentigen Sodalösung kurze Zeit, so löst sich fast alles zu einer hellbraun gefärbten Flüssigkeit; binnen kurzem erfüllt sich dieselbe mit einer Menge voluminöser, braun glänzender flimmernder Blättchen, welche nach dem Erkalten, das man zweckmäfsig durch Abkühlen beschleunigt, abfiltrirt und aus Aceton unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Die Verbindung bildet dann hellgelbe, lebhaft schillernde Blättchen, welche bei 188° schmelzen; sie gaben bei der Analyse Zahlen, die am besten auf die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_3$ oder $C_{14}H_{11}N_2O_3$ stimmen :

1. 0,2644 g gaben 0,6374 CO_2 und 0,1033 H_2O.
2. 0,2543 g „ 0,6136 „ „ 0,0972 „

*) Diese Annalen **212**, 150.

3. 0,2432 g gaben 23,4 cbcm N.
4. 0,2791 g „ 26,8 „ „

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{14}H_{11}N_2O_3$	$C_{14}H_{10}N_2O_3$	1.	2.	3.	4.
C	65,88	66,14	65,73	65,80	—	—
H	4,31	3,93	4,35	4,23	—	—
N	10,98	11,02	—	—	10,91	10,83.

Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, löst sich die Substanz in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht (schwer in Alkohol) und krystallisirt aus Eisessig in langen dünnen Spiefsen.

Wesentlich andere Resultate erhält man bei vorsichtiger Einwirkung von *Ammoniak* auf Dinitrozimmtsäureäther. Man verfährt in folgender Weise :

1 g des Dinitroäthers wird in 70 bis 80 Th. des gewöhnlichen (wasserhaltigen) Aethers gelöst und durch die Lösung ein Strom Ammoniakgas geleitet. Nach kurzer Zeit erfolgt die Ausscheidung einer grünlichweifsen Masse, die bei längerem Einleiten von NH_3 schmutzigblau wird. Bevor dieser Punkt eintritt, filtrirt man möglichst schnell ab, da sich die gebildete Ammoniakverbindung an der Luft äufserst rasch zersetzt, wäscht den Niederschlag mit Aether aus und übergiefst ihn noch feucht mit Wasser, worin er sich namentlich bei Anwesenheit einer Spur überschüssigen Ammoniaks klar auflöst. Aus dieser Lösung, die sich durch Dissociation der entstandenen Ammoniakverbindung schnell trübt, lassen sich durch doppelte Umsetzung Metallsalze in Form amorpher unlöslicher Niederschläge erhalten, welche sämmtlich sehr unbeständig sind. Das *Kupfer-* und *Nickel*salz bilden hellgrüne, das *Silber-*, *Blei-*, *Kalk-* und *Baryt*salz weifse bis graue Fällungen. Es wurden analysirt das Ag- und Ba-salz des α-4-Dinitrozimmtsäuremethyläthers (im Vacuum getrocknet).

Silbersalz.

1. 0,2341 g hinterliefsen 0,0653 Ag.

2. 0,3012 g hinterliefsen 0,0842 Ag.

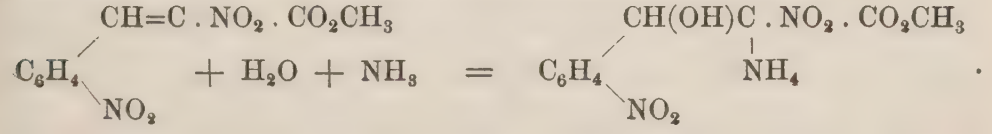
3. 0,3106 g „ 0,0889 „

Barytsalz.

1. 0,2563 g gaben 0,0905 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_7N_2O_6Ag$	Gefunden 1.	2.	3.	Berechnet für $C_{10}H_9N_2O_7Ag$
Ag	30,08	27,90	27,97	28,61	28,64
	$C_{10}H_7N_2O_6ba$				$C_{10}H_9N_2O_7ba$
Ba	21,47	20,77	—	—	20,30.

Wie sich aus diesen Analysen ergiebt, enthalten die salzartigen Verbindungen des Paradinitrozimmtsäureäthers noch ein Molecul Wasser, das indessen nicht als Krystallwasser betrachtet werden darf. Nach den Untersuchungen von V. Meyer über die Nitroverbindungen der Fettreihe ertheilt die Nitrogruppe nur demjenigen Wasserstoffatom saure Eigenschaften, welches mit ihr zugleich an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Es scheint deshalb nicht unwahrscheinlich, dafs bei der eben beschriebenen Salzbildung eine Addition von Wasser an die ungesättigte Seitenkette der Zimmtsäure vorangeht, so dafs die Verbindungen als Salze eines *Paranitrophenyl-α-nitro-β-milchsäureäthers* aufzufassen wäre :



Mit dieser Annahme stimmt auch die Beobachtung überein, dafs auf Zusatz von Säuren zu den Lösungen dieser Salze in Wasser sich zuerst Oeltröpfchen ausscheiden, die erst nach einiger Zeit fest werden; vermuthlich stellen dieselben den freien Paranitrophenylnitromilchsäureäther dar, der aber nach kurzer Zeit in den festen Dinitrozimmtsäureäther übergeht.

Eine weitere Stütze findet diese Hypothese in dem Verhalten des Dinitrozimmtsäureäthers gegen Alkohol, welchen er schon beim Umkrystallisiren chemisch zu binden im Stand ist; eine Eigenthümlichkeit, welche die Untersuchung dieser

Verbindungen anfänglich nicht wenig erschwerte und verzögerte.

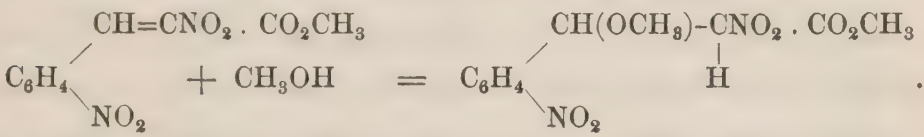
Paranitrophenyl-β-methoxy-α-nitropropionsäureäther.
α-4-Dinitro-β-methoxyphenylpropionsäureäther.

Krystallisirt man Dinitrozimmtsäuremethyläther aus Methylalkohol um, so erleidet sein Aussehen keine wesentliche Veränderung; indessen sinkt der Schmelzpunkt auch bei Anwendung von ganz reiner Substanz um 9 bis 10° und bei der Analyse wurden jetzt Zahlen erhalten, die auf den Dinitrozimmtsäuremethyläther bezogen für den Kohlenstoff um 1 pC. zu niedrig, für den Wasserstoff um 1 pC. zu hoch waren. Diese Werthe stimmen jedoch auf eine Verbindung des Aethers mit einem Molecul Methylalkohol. Es hat somit der erstere beim Umkrystallisiren ein Molecul des letzteren fixirt und ist damit eine wohl charakterisirte Verbindung eingegangen. Ganz analog verhält sich der Aether beim Umkrystallisiren aus Aethylalkohol.

Die einfachste und nächst liegendste Annahme, dafs der Alkohol in diesen Verbindungen die Rolle des Krystallalkohols spiele, ist durch die grofse Beständigkeit derselben ausgeschlossen. Weder durch Erhitzen der Substanzen für sich bis über ihren Schmelzpunkt, noch durch kurzes Kochen mit Wasser, noch durch Umkrystallisiren aus anderen Lösungsmitteln, noch durch Erhitzen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure im Rohr auf 90° war es möglich, eine Trennung des Alkoholmoleculs von dem des Dinitroäthers herbeizuführen. Energischer wirkende Mittel waren ausgeschlossen, da sie eine Spaltung des ganzen Moleculs bewirkten.

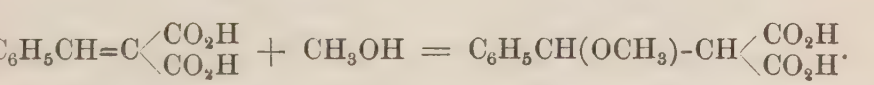
Dieses Verhalten in Verbindung mit den weiter unten beschriebenen Eigenschaften des Körpers, keinen Bromwasserstoff zu addiren und mit Alkalien und Metallen viel leichter und viel beständigere Salze zu bilden als der freie Dinitro-

zimmtsäureäther, rechtfertigen den Schlufs, dafs diese Substanzen wirkliche *Additionsproducte* der ungesättigten Verbindung seien, d. h., dafs sie ein Molecul Alkohol chemisch gebunden enthalten und als *alkylirte Dinitro*milchsäureäther aufzufassen sind :



Und zwar leiten sie sich von einer *Phenyl-β-milch*säure ab, da die Fähigkeit, Salze zu liefern, nur durch die Anwesenheit einer $CH-NO_2$-Gruppe erklärt werden kann.

Eine erwünschte Bestätigung erhielt diese Annahme durch eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung von Claissen und Crismer*) über Benzalmalonsäure; beim Verseifen des Aethers dieser Säure mit alkoholischem Kali erhielten dieselben das Kalisalz einer Benzalmalonsäure, welche ein Molecul Alkohol chemisch gebunden enthält und welche sie als *Aethoxybenzylmalonsäure* ansprechen. Die vollständige Analogie dieser von Claissen und mir beobachteten Erscheinungen ist ohne weiteres ersichtlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dafs die Benzalmalonsäure eine carboxylirte Zimmtsäure ist, welche das Carboxyl an derselben Stelle enthält, wo in der Dinitrozimmtsäure die negative Nitrogruppe steht :



Um diese Anlagerung von Alkohol an Dinitrozimmtsäureäther an verschiedenen Beispielen zu constatiren, wurden dargestellt und analysirt :

1) Paranitrophenyl-*β-äthoxy*nitropropionsäure*methyl*äther,

$NO_2 . C_6H_4 . CH(OC_2H_5) . CH(NO_2) . CO_2CH_3$,

Schmelzpunkt 110°.

---

*) Diese Annalen **218**, 129.

1. 0,2895 g gaben 0,5085 CO_2 und 0,1294 H_2O.
2. 0,2802 g „ 0,4922 „ „ 0,1210 „
3. 0,2828 g „ 22,0 cbcm N.
4. 0,2842 g „ 23,0 „ „

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_7$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	48,32	47,89	47,90	—	—
H	4,70	4,94	4,80	—	—
N	9,38	—	—	9,15	9,55.

Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Krystallisirt aus Aether in gelben compacten Krystallen, welche Herr Prof. Haushofer zu bestimmen die Güte hatte. Derselbe theilte darüber Folgendes mit :

„Der Körper gehört dem monoklinen System an und die Krystallisation tritt in zwei verschiedenen Typen auf (Fig. 1 und 2). Es wurde beobachtet die Combination :

∞P (p), $P\infty$ (r) und $\infty P\infty$ (b) (Fig. 1)

$a : b : c = 0{,}8489 : 1 : 0{,}5170,$

$\beta = 87^0 25'.$

Fig. 1.

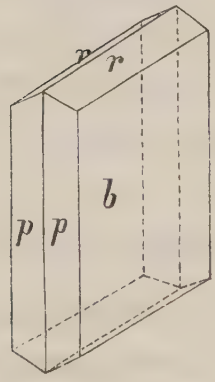
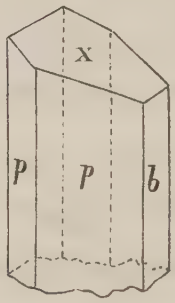


Fig. 2.



Gemessen :	Berechnet :
r : r = *125°22′	— (oben)
p : p = * 99°25′	— (vorn)
p : r = *109° 7′	— (vorn oben)
r : b = 117°20′	117°19′
p : b = 130°18′	130°18′
r : p = 105°30′	105°25′ (vorn unten).

Die Auslöschungsrichtung auf b schneidet die Kante b/p unter 51° resp. 39°.

Die Krystalle sind prismatisch ausgebildet, die Flächen p überwiegen, b tritt zurück; gewöhnlich findet sich *eine* schiefliegende Endfläche x, welche stark gewölbt ist und deshalb keine sichere Messung gestattet; sie nähert sich jedoch in ihrer Lage meistens der Fläche r. Nicht selten sind Zwillingsverwachsungen zweier Individuen nach b mit einspringendem Winkel der beiden gegeneinanderfallenden Flächen x (Fig. 2).“

2) Paranitrophenyl*methoxy*nitropropionsäure*äthyl*äther,

$NO_2 . C_6H_4 . CH(OCH_3) . CH(NO_2) . CO_2C_2H_5$,

isomer mit dem vorhergehenden; Schmelzpunkt 77°.

1. 0,2867 g gaben 0,5108 CO_2 und 0,1266 H_2O.
2. 0,1563 g „ 0,2802 „ „ 0,0611 „
3. 0,2010 g „ 0,3589 „ „ 0,0856 „
4. 0,1425 g „ 12,6 cbcm N.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_7$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	48,32	48,58	48,90	48,69	—
H	4,70	4,90	4,76	4,73	—
N	9,38	—	—	—	9,59.

3) Paranitrophenyl*methoxy*nitropropionsäure*methyl*äther,

$NO_2 . C_6H_4 . CH(OCH_3) . CH(NO_2) . CO_2CH_3$,

Schmelzpunkt 117 bis 118°.

1. 0,2869 g gaben 0,4893 CO_2 und 0,1256 H_2O.
2. 0,2747 g „ 0,4751 „ „ 0,1101 „
3. 0,2507 g „ 21,5 cbcm N.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_7$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	46,47	46,50	47,14	—
H	4,24	4,84	4,44	—
N	9,85	—	—	9,68.

4) Paranitrophenyl-β-*äthoxy*nitropropionsäure*äthyl*äther,

$NO_2 . C_6H_4 . CH(OC_2H_5) . CH(NO_2) . CO_2C_2H_5$,

Schmelzpunkt 52°.

0,2660 g gaben 0,4857 CO_2 und 0,1257 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_7$	Gefunden
C	50,00	49,79
H	5,12	5,25.

Ueber die aus Aether erhaltenen Krystalle dieser Verbindung theilt Prof. Haushofer Folgendes mit:

„Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 2{,}7475 : 1 : ?$

Prismatische Krystalle der Combination ∞P . 0P.

Gemessen:

$\infty P : \infty P^* = 140^0 — '$ (seitliche Prismenkante)

$0P : \infty P = 90^0 30'$;

die Auslöschungsrichtung auf ∞P schneidet die Prismenkante unter 25^0 resp. 65^0."

Sämmtliche Verbindungen sind nicht mehr im Stand Bromwasserstoff zu addiren; sie zeichnen sich ferner vor den entsprechenden Dinitrozimmtsäureäthern durch eine viel gröfsere Beständigkeit aus. Sie lösen sich als secundäre Nitroderivate — $CHNO_2$ — in caustischen Alkalien ohne Zersetzung auf und färben sich erst bei längerem Stehen oder beim Kochen braun; auch in verdünnter Sodalösung sind sie beim Erwärmen ohne Zersetzung löslich und können aus dieser Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder ausgeschieden werden.

Ueberschüssige Alkalilauge fällt die Alkalisalze in flimmernden Blättchen aus, die sich jedoch auf diese Weise nicht gut isoliren liefsen. Ich stellte daher zur Gewinnung von Salzen zunächst das Ammoniaksalz dar, welches sich als weifse, äufserst voluminöse Masse ausscheidet, wenn man trockenes Ammoniak in die ätherische Lösung der Verbindungen leitet. Dasselbe verliert in trockenem Zustand an der Luft durch Dissociation ziemlich schnell sein Ammoniak, löst sich aber frisch dargestellt und mit Aether ausgewaschen in Wasser

klar auf. Durch doppelte Umsetzung erhält man die Cu- und Ni-verbindungen als grünliche, die Ag-, Hg-, Ba- und Ca-salze als weifse unlösliche Niederschläge, welche sich unzersetzt bei 50° trocknen lassen. Analysirt wurden das Silber- und Baryumsalz des Paranitrophenyläthoxynitropropionsäuremethyläthers.

0,2025 g Silbersalz hinterliefsen 0,0532 Ag.

0,2010 g Barytsalz gaben 0,0655 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}AgN_2O_7$	Gefunden
Ag	26,66	26,25
	$C_{12}H_{13}baN_2O_7$	
Ba	18,74	19,15.

Versuche, durch Einwirkung von Jodalkylen auf das Silbersalz homologe Dinitroäther darzustellen, mifslangen, da hierbei, wie sich aus dem Schmelzpunkt und der Analyse herausstellte, zum gröfsten Theil die ursprüngliche Verbindung regenerirt wurde.

So ergab das Einwirkungsproduct von Bromamyl auf das Silbersalz des Paranitrophenyläthoxynitropropionsäuremethyläthers folgende Zahlen :

0,2704 g gaben 0,4790 CO_2 und 0,1201 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_7$	Gefunden
C	48,32	48,29
H	4,70	4,93,

während sich für die erwartete Verbindung $C_{12}H_{13}(C_5H_{11})N_2O_7$ C = 55,43, H = 6,52 berechnen *). Ebensowenig gelang die Darstellung von Pseudonitrolen **) oder von gemischten Azoverbindungen ***) bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Natron oder Diazobenzol.

---

*) Vgl. B. Priebs, diese Annalen **225**, 358.

) V. Meyer, daselbst **175, 120.

***) V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 385.

α-4-Dinitrozimmtsäure, $NO_2 . C_6H_4 . CH=C(NO_2)CO_2H$.

Wie aus den Eigenschaften der oben beschriebenen Dinitrozimmtsäureäther zur Genüge hervorgeht, ist die Darstellung der ihnen zu Grunde liegenden Dinitrozimmtsäure durch Verseifung der Aether ausgeschlossen, da dieselben bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien tiefere Zersetzung erleiden. Man gelangt indessen auf folgendem Weg zum Ziel.

Paranitrozimmtsäure wird in concentrirter H_2SO_4 gelöst und langsam in die circa 7fache Menge auf — 20° abgekühlter Salpeterschwefelsäure eingetragen. Sorgt man dafür, dafs während der Reaction die Temperatur des Gemisches nie über — 10° steigt, so erstarrt die allmählich dicker werdende Flüssigkeit schliefslich zu einem Brei schneeweifser flimmernder Blättchen, welche höchst wahrscheinlich die freie Dinitrozimmtsäure $NO_2 . C_6H_4 . CH=C(NO_2) . CO_2H$ darstellen. Dieselbe ist jedoch nur bei niedriger Temperatur beständig, spaltet schon bei 0° Kohlensäure ab, und alle Versuche, sie aus anderen Lösungsmitteln in fester Form abzuscheiden, scheiterten an ihrer leichten Zersetzbarkeit.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln scheint die Verbindung leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich zu sein. Die anfangs klare wässerige Lösung von 0° scheidet in kürzester Zeit unter Kohlensäureentwicklung weifse flimmernde Blättchen aus und das Product dieser glatt verlaufenden Zersetzung erwies sich bei der Analyse als ein

ω-4-Dinitrostyrol, $NO_2 . C_6H_4 . CH=CHNO_2$.

Man erhält dasselbe direct durch Eintragen von Paranitrozimmtsäure in auf 0° abgekühlte Salpeterschwefelsäure, deren Temperatur während der Operation nicht über + 10° steigen darf, da die Säure sonst unter stürmischer Gasentwicklung gröfstentheils zu Paranitrobenzaldehyd oxydirt wird.

Die Reaction geht unter regelmäfsiger Kohlensäureentwicklung vor sich und ist nach dem Aufhören derselben als beendigt zu betrachten.

Beim Eingiefsen der Flüssigkeit in Wasser scheidet sich das *Dinitrostyrol* in krystallinischen Flocken aus, die in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in gelben Blättchen, aus heifsem Essigsäureanhydrid scheidet sie sich unverändert in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 199° aus.

0,2930 g gaben 0,5310 CO_2 und 0,0829 H_2O.
0,2785 g „ 0,5063 „ „ 0,0812 „
0,2587 g „ 32 cbcm N.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_4$	Gefunden		
C	49,48	49,42	49,56	—
H	3,09	3,14	3,23	—
N	14,43	—	—	14,18.

Caustische Alkalien lösen das Dinitrostyrol in fein vertheiltem Zustand bei vorsichtiger Behandlung unverändert, vermuthlich unter vorheriger Addition von Wasser, unter Bildung von $NO_2 . C_6H_4CH(OH)–CH_2NO_2$, doch färbt sich die Lösung unter Zersetzung bald dunkel. Etwas beständiger ist die mit Wasser verdünnte Lösung des Dinitrostyrols in alkoholischer Kalilauge. Wie sich aus der Untersuchung der analogen Metadinitroverbindung ergiebt, ist in dieser Lösung das Kalisalz eines äthoxylirten Styrols von der Formel $NO_2 . C_6H_4CH(OC_2H_5)–CH_2NO_2$ anzunehmen, das in freiem Zustand indessen nicht beständig ist und aus der wässerigen Lösung durch Kohlensäure ausgeschieden schnell in Alkohol und Dinitrostyrol zerfällt.

Auf die Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° in Kohlenoxyd, Hydroxylamin und Paranitrobenzaldehyd resp. Paranitrobenzaldoxim ist bereits in der Einleitung hingewiesen. Sie verläuft quantitativ nach der Gleichung:

$$NO_2 . C_6H_4 . CH=CHNO_2 = NO_2 . C_6H_4 . CH=N(OH) + CO.$$

Reduction des α-4-Dinitrozimmtsäureäthers.

Eine willkommene Unterstützung der oben entwickelten Ansicht über die Constitution der Dinitrozimmtsäure resp. ihrer Aether war durch das Studium des Verhaltens dieser Substanzen gegen Reductionsmittel zu erwarten. Durch Ueberführung der Nitrogruppen in Amidogruppen und Reduction der ungesättigten Seitenkette mufste man unter Zugrundelegung der obigen Formeln zu einer *α-4-Diamidohydrozimmtsäure* gelangen, welche mit dem von Erlenmeyer (a. a. O.) auf anderem Weg erhaltenen Paraamidophenylalanin identisch sein mufste.

Die Unbeständigkeit des Dinitrozimmtsäureäthers Reductionsmitteln gegenüber erschwerte die Erreichung dieses Zieles nicht wenig. In alkalischer Lösung wird derselbe durch Reductionsmittel wie Schwefelammonium, Eisenoxydul schnell verharzt. Zinn oder Zink und Essigsäure zersetzen ihn unter Dunkelrothfärbung. Energischer wirkende saure Reductionsmittel spalten namentlich in der Wärme den Stickstoff zum Theil als Ammoniak ab, unter Bildung von amorphem Paraamidobenzaldehyd oder leicht löslichen Oxysäuren. Am zweckmäfsigsten verfährt man in folgender Weise.

Dinitrozimmtsäureäther wird in kleinen Portionen (von circa 10 g) mit Zinngranalien vermischt, mit mäfsig concentrirter Salzsäure übergossen und unter Abkühlung einige Zeit stehen gelassen (Zusatz von Aether als Lösungsmittel beschleunigt die Reduction). Die Einwirkung verläuft dann langsam und ruhig und ist nach 6 bis 8 Stunden beendet, wenn sich alles zu einer klaren hellgelben Flüssigkeit gelöst hat. Man verdünnt nun mit Wasser, stumpft mit Soda die überschüssige Salzsäure ab und entfernt das Zinn durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff. Die entzinnte Lösung wird nach genauer Neutralisation durch Eindampfen bis zur Ausscheidung von Kochsalz concentrirt, mit wenig Natronlauge

alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Derselbe entzieht der Flüssigkeit einen basischen Körper von der Formel $C_8H_8N_2$, dessen Beschreibung weiter unten folgt.

Die extrahirte Flüssigkeit wird hierauf mit Salzsäure wieder schwach angesäuert und auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Der gut getrocknete und pulverisirte Rückstand, welcher hauptsächlich aus Kochsalz und dem salzsauren Salz der Amidosäure besteht, wird mit heifsem, etwas salzsäurehaltigem Alkohol ausgezogen und zur filtrirten alkoholischen Lösung alkoholisches Ammoniak in geringem Ueberschufs zugegeben. Beim Stehen an der Luft scheidet sich nach einiger Zeit die freie Amidosäure in langen weichen seideglänzenden Nadeln aus, welche äufserst voluminös das ganze Gefäfs erfüllen. Von etwa gleichzeitig ausgeschiedenem Salmiak werden sie durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit dem 2- bis 3fachen Volum Alkohol befreit und analysenrein erhalten.

Wie sich aus der Analyse ergab, besitzt die Verbindung die Zusammensetzung einer

α-4-Diamidohydrozimmtsäure (Paraamidophenylalanin),

$$NH_2 . C_6H_4–CH_2–CHNH_2–CO_2H,$$

und zwar ergab ein directer Vergleich mit einem von Herrn Prof. Erlenmeyer freundlichst überlassenen Präparat eine vollständige Uebereinstimmung beider Substanzen.

0,2836 g gaben 0,5702 CO_2 und 0,1835 H_2O.
0,2057 g „ 0,4125 „ „ 0,1394 „
0,1276 g „ 16 cbcm N.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_2 + H_2O$	Gefunden		
C	54,54	55,10	54,68	—
H	7,07	7,18	7,52	—
N	14,14	—	—	13,98.

Das Paraamidophenylalanin ähnelt in seinen Eigenschaften bereits sehr dem Tyrosin, löst sich schwer in Alkohol, fast

gar nicht in Aether, ist dagegen in Wasser, aus dem es in feinen seideglänzenden Nadeln krystallisirt, sehr viel leichter löslich als Tyrosin.

Gold- und Silbersalze werden von der Verbindung beim Erwärmen unter Reduction zersetzt. Das Kupfersalz, durch Behandeln der Säure mit frisch gefälltem Kupferoxyd bereitet, krystallisirt in violettblauen Kryställchen, die sich einmal ausgeschieden in Wasser schwer lösen.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in strahlig krystallinischen Massen aus.

Die freie Säure krystallisirt mit einem Molecul Wasser, das erst beim Trocknen bei 130° entweicht.

0,1640 g verloren bei 130° 0,0151 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9,09	9,20.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Nädelchen und besitzt die Zusammensetzung $C_9H_{12}N_2O_2 . SO_4H_2$.

Zum Unterschied von Tyrosin liefert die Verbindung die Hoffmann'sche Quecksilberreaction *) *nicht.*

Tyrosin, $HO . C_6H_4CH_2–CH(NH_2)–CO_2H$.

Um jeden Zweifel an der Constitution der Diamidohydrozimmtsäure zu beseitigen, wurde dieselbe durch Kochen in verdünnter angesäuerter wässeriger Lösung mit salpetrigsaurem Natron in die entsprechende Paraoxyamidohydrozimmtsäure übergeführt, die sich in jeder Beziehung mit Tyrosin identisch erwies. Die Ausbeute an dieser Verbindung wird durch Bildung brauner amorpher Zersetzungsproducte beeinträchtigt, die sich auch bei Anwendung der berechneten Menge Nitrit

*) Diese Annalen **87**, 124.

und grofser Verdünnung nicht vermeiden lassen. Aus der filtrirten und mit Thierkohle behandelten sauren Reactionsflüssigkeit läfst sich das Tyrosin nach Eindampfen zur Trockene auf dem Wasserbad durch alkoholisches Ammoniak extrahiren, aus dem es sich beim Stehen an der Luft in seideglänzenden weifsen Nadeln ausscheidet.

Es gab die für Tyrosin charakteristische Reaction mit Salpetersäure und salpetersaurem Quecksilberoxyd und zeigte bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung.

0,1470 g gaben 0,3240 CO_2 und 0,0861 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}NO_3$	Gefunden
C	59,67	60,10
H	6,08	6,50.

Paramidobenzylcyanid, $NH_2 . C_6H_4 . CH_2CN$.

Das oben erwähnte, bei der Reduction von Dinitrozimmtsäure neben Diamidohydrozimmtsäure entstehende Product wird in der angegebenen Weise durch Extraction der alkalischen Reductionsflüssigkeit mit Aether von letzterer Verbindung getrennt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt es als hellgelbes Oel, das nach einiger Zeit strahlig-krystallinisch erstarrt. Die Menge desselben beträgt circa 15 pC. des angewandten Dinitrozimmtsäureäthers.

Die Verbindung löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Säuren, schwieriger in Wasser, aus dem sie bei langsamem Abkühlen in grofsen atlasglänzenden Blättern auskrystallisirt.

Die Analyse der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten und im Vacuum getrockneten Substanz gab Zahlen, welche der Formel $C_8H_8N_2$ entsprechen.

1. 0,2732 g gaben 0,7281 CO_2 und 0,1551 H_2O.
2. 0,2503 g „ 46 cbcm N.
3. 0,2779 g „ 50,7 cbcm N.
4. 0,2339 g „ 43,3 „ „

	Berechnet für $C_8H_8N_2$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	72,72	72,67	—	—	—
H	6,06	6,30	—	—	—
N	21,21	—	20,88	20,70	21,02.

Die Base schmilzt bei 46° und destillirt unzersetzt bei 312°. Sie besitzt einen schwachen, an Anilin erinnernden Geruch und ist mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig. Eine Bestimmung der Dampfdichte, nach V. Meyer im Schwefeldampf ausgeführt, ergab die einfache Moleculargröfse $C_8H_8N_2$.

0,0749 g verdrängten bei 13° und 719,4 mm (red.) 13,4 cbcm.

	Berechnet für $C_8H_8N_2$	Gefunden
D	4,56	4,78.

Wie aus der Analyse der Salze hervorging, ist die Verbindung *einbasisch* und enthält daher nur eine (Para) Amidogruppe.

Das *salpetersaure* Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in grofsen bräunlichen Blättern. Die in Wasser ebenfalls leicht lösliche *Salzsäure*verbindung krystallisirt in feinen Blättchen und liefert mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz von der Formel $(C_8H_8N_2HCl)_2PtCl_4$.

0,1947 g hinterliefsen beim Glühen 0,0562 Pt.

0,3280 g „ „ „ 0,0950 „

	Berechnet für $(C_8H_8N_2)_2PtCl_6H_2$	Gefunden	
Pt	28,93	28,86	28,96.

Das *schwefelsaure* Salz ist in Wasser schwerer löslich als die freie Base und krystallisirt daraus in langen glänzenden weifsen Nadeln.

0,2650 g gaben 0,1694 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_8H_8N_2)_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	27,07	26,92.

Gelindes Erwärmen mit wenig Essigsäureanhydrid führt die Verbindung in eine Acetylverbindung über, welche aus Benzol in schönen seideglänzenden Nadeln krystallisirt, bei 97° schmilzt und bei höherem Erhitzen unzersetzt destillirt. Aus der Analyse ergab sich die Zusammensetzung eines Monoacetylderivats.

0,2510 g gaben 0,6302 CO_2 und 0,1310 H_2O.

0,2567 g „ 33 cbcm N.

	Berechnet für $C_8H_7N_2(C_2H_3O)$	Gefunden	
C	68,96	68,46	—
H	5,74	5,80	—
N	16,09	—	16,12.

Bromwasser im Ueberschufs zu der stark salzsauren Lösung der Base zugegeben, veranlafst einen Niederschlag, der in weifsen voluminösen Nadeln ausfällt und nach einer Brombestimmung die Zusammensetzung eines Dibromsubstitutionsproducts zu besitzen scheint.

0,2010 g gaben 0,2570 AgBr.

Berechnet für $C_8H_6Br_2N_2$	Gefunden
55,17	54,41.

Sicheren Aufschlufs über die Constitution der Verbindung erhält man durch ihr Verhalten gegen Salzsäure. Erhitzt man nämlich die Base mit überschüssiger Salzsäure im Rohr zwei Stunden auf 130° und dampft die saure Lösung auf dem Wasserbad fast bis zur Trockene, so scheiden sich auf Zusatz von Natriumacetat hellgelbe glänzende Blättchen aus, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkalien wie in Säuren als Amidosäure charakterisiren. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 197° und die Analyse ergab folgende, auf *Amidophenylessigsäure stimmende* Zahlen :

0,1444 g gaben 0,3383 CO_2 und 0,0771 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_9NO_2$	Gefunden
C	63,57	36,89
H	5,96	5,93.

Ein directer Vergleich ergab eine völlige Uebereinstimmung der Substanz mit der von Radziszewski*) und Bedson**) aus Phenylessigsäure dargestellten *Paraamidophenylessigsäure.* Dieselbe bildet sich aus der Base $C_8H_8N_2$ durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser unter Verlust von Ammoniak:

$$C_8H_8N_2 + 2H_2O = NH_2 . C_6H_4 . CH_2COOH + NH_3.$$

Für die Base selbst ergiebt sich hiernach die Formel $C_8H_8N_2 = NH_2 . C_6H_4 . CH_2CN$, wonach dieselbe als *Paraamidobenzylcyanid* aufgefafst werden mufs.

Die Verbindung ist, wie ein näheres Studium der Literatur leider erst nach Abschlufs der Untersuchung ergab, bereits vor längerer Zeit von Szumpelik***) durch Reduction von *Paranitrobenzylcyanid* erhalten, jedoch nur unvollständig charakterisirt. Nähere Angaben, welche mit den meinigen vollständig übereinstimmen, gab vor Kurzem S. Gabriel†).

Während daher bei der Reduction des Paradinitrozimmtsäureäthers, $NO_2 . C_6H_4 . CH=C(NO_2)-CO_2CH_3$, mit Zinn und Salzsäure ein Theil der Verbindung in normaler Weise in die Diamidoverbindung übergeführt wird, verwandelt sich bei einem anderen Theil die Nitrokohlenstoffgruppe $C-NO_2$ in die Cyangruppe CN. Diese eigenthümliche, bis jetzt meines Wissens noch nicht beobachtete Art der Reduction war die Ursache, weshalb der Annahme eines derartigen Verlaufs der Reaction anfänglich keine Beachtung geschenkt und der Verbindung eine andere Constitution zugeschrieben wurde (vgl. die vorläufige Mittheilung darüber Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2817).

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 209.

) Chem. soc. J. **37, 92.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 474.

†) Daselbst **15**, 834.

Nitrirung von m-Nitrozimmtsäure, o-Nitrozimmtsäure, o-Amidozimmtsäure, Carbostyril und p-Amidozimmtsäure;

von *P. Friedländer* und *M. Lazarus.*

Die zu den nachfolgenden Versuchen benutzte Metanitrozimmtsäure wurde nach den Angaben von Schiff*) durch achtstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Essigsäureanhydrid, essigsaurem Natron und Metanitrobenzaldehyd am Rückflufskühler, Lösen der Schmelze in verdünntem Ammoniak und Behandeln mit Thierkohle rein dargestellt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und beträgt 110 bis 120 pC. des angewandten Nitrobenzaldehyds. Der Aethyläther der Säure, auf dem üblichen Weg durch Einleiten von Salzsäure in die erwärmte alkoholische Lösung erhalten, krystallisirt in langen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 78°.

ω-3-Dinitrostyrol.

Trägt man feingepulverte Metanitrozimmtsäure in ein unter 0° abgekühltes Gemenge von 2 Th. concentrirter Salpetersäure (1,5) und 5 Th. concentrirter Schwefelsäure ein, so löst sich dieselbe darin klar auf. Nach wenigen Augenblicken beginnt indessen selbst unter 0° eine Entwicklung von Kohlensäure, indem sich die zunächst gebildete *Metanitrophenyl-α-nitroacrylsäure* in Dinitrostyrol und Kohlensäure spaltet. Die Isolirung der freien Säure gelang ebensowenig wie der entsprechenden Paraverbindung, die sie an Unbeständigkeit noch zu übertreffen scheint. Nach Beendigung des lebhaften Schäumens wurde die klare hellgelbe Lösung auf Eis gegossen, die überschüssige Schwefelsäure durch Soda

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1783.

abgestumpft und das ausfallende Dinitrostyrol aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

0,1615 g gaben 0,2945 CO_2 und 0,0480 H_2O.
0,1720 g „ 0,3090 „ „ 0,0505 „

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_4$	Gefunden	
C	49,57	49,72	49,57
H	3,09	3,30	3,26.

Die Reaction verläuft daher auch hier nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CHCO_2H\\NO_2\end{cases} + NO_3H = C_6H_4\begin{cases}CH=CHNO_2\\NO_2\end{cases} + CO_2 + H_2O.$$

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, aus dem sie in gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 122° auskrystallisirt, leichter löslich in Benzol, Aether und Chloroform. In ihrem Verhalten zu verschiedenen Reagentien zeigt sie eine vollständige Analogie mit dem *ω*-4-Dinitrostyrol.

Erwärmt man die Lösung in concentrirter Schwefelsäure auf 100°, so entweicht reines Kohlenoxyd. Beim Uebersättigen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit Natronlauge löst sich der zuerst entstandene hellgelbe Niederschlag mit gelbbrauner Farbe klar auf. Kohlensäure fällt aus der Lösung *Metanitrobenzaldoxim*, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser den von Gabriel*) angegebenen Schmelzpunkt 118° zeigte:

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CHNO_2\\NO_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH=N(OH)\\NO_2\end{cases} + CO.$$

Bromwasserstoff in Eisessig verbindet sich mit Dinitrostyrol zu einem öligen nicht näher untersuchten Körper. Alkoholisches Kali löst das Styrol in der Kälte mit Leichtigkeit, Kohlensäure fällt die Verbindung *unverändert* wieder aus; trotzdem ist, als sehr wahrscheinlich, in Lösung die Existenz einer *äthoxylirten* Verbindung von der Form $NO_2 . C_6H_4 . CH(OC_2H_5) . CH_2NO_2$ anzunehmen, die beim Ansäuern spontan Alkohol abspaltet,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 522.

wie dies aus dem weiter unten beschriebenen Verhalten der alkoholisch-alkalischen Lösung gegen Bromwasser hervorgeht.

α-3-Dinitrozimmtsäureäther, $NO_2 . C_6H_4–CH=CNO_2–CO_2C_2H_5$.

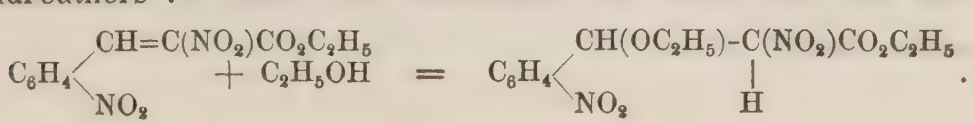
Beim Eintragen von Metanitrozimmtsäureäther in abgekühlte Salpeterschwefelsäure (1 Th. NO_3H, 2 H_2SO_4 Temperatur unter 20°) wird derselbe glatt in die Nitroacrylsäureverbindung übergeführt. Dieselbe scheidet sich beim Eingiefsen der sauren Lösung in Wasser als gelbes, nach mehrtägigem Stehen erstarrendes Oel, beim Eintragen der Lösung in viel Eis als weifser krystallinischer Niederschlag aus und wird nach sorgfältigem Waschen mit verdünnter Sodalösung und Wasser getrocknet und aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt.

0,171 g gaben 0,312 CO_2 und 0,062 H_2O.
0,165 g „ 0,3005 „ „ 0,0585 „
0,2285 g „ 21,5 cbcm N bei 14° und 718 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_6$	Gefunden		
C	49,63	49,76	49,67	—
H	3,79	4,02	3,93	—
N	10,56	—	—	10,62.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich in dicken glänzenden Tafeln ab, welche, wie Herr Prof. Groth uns gütigst mittheilte, folgende Combinationen des asymmetrischen Systems enthielten : P, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty'P$ und 0P.

In ihrem physikalischen wie chemischen Verhalten zeigt die Substanz die allergröfste Aehnlichkeit mit der ausführlicher beschriebenen Paradinitroverbindung. Gleich dieser ist der Aether im Stande, beim Erwärmen mit Alkohol denselben chemisch zu binden, unter Bildung äthylirten Dinitro-β-Milchsäureäthers :



Diese wie auch die entsprechende methoxylirte Verbindung bilden bei gewöhnlicher Temperatur farblose Oele, die sich in kalter Natronlauge ohne Zersetzung lösen und durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt werden. Das Ammoniaksalz der Verbindung $NO_2 . C_6H_4CH(OC_2H_5)-C(NH_4)NO_2-CO_2C_2H_5$ fällt aus der ätherischen Lösung beim Einleiten von trockenem NH_3 als weifser voluminöser, leicht zersetzlicher Niederschlag aus, dessen wässerige Lösung mit den Salzen der Erdmetalle und Metalle unlösliche Niederschläge liefert, die sich von denen der entsprechenden Paraverbindung nur durch etwas leichtere Zersetzlichkeit unterscheiden.

Bei mehrstündigem Kochen mit H_2O wird der Dinitroäther in Alkohol, Nitromethan, Kohlensäure und Metanitrobenzaldehyd, Schmelzpunkt 58°, gespalten. Der Procefs verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH=C(NO_2).CO_2C_2H_5\\NO_2\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}COH\\NO_2\end{cases} + CO_2 + CH_3NO_2 + C_2H_6O.$$

Bei der Destillation mit Wasserdampf geht das hierbei gebildete Nitromethan mit den ersten Wassertropfen über und kann durch seine Löslichkeit in verdünnter Natronlauge leicht isolirt werden. Beim Eindampfen der Verbindung mit Salzsäure wurde die Bildung von salzsaurem Hydroxylamin constatirt.

Die völlige Uebereinstimmung mit dem analog constituirten Paradinitroäther, die sich sogar in dem fast gleichen Aussehen der entsprechenden Derivate beider Verbindungen documentirt, liefs es zwecklos erscheinen, alle genauer untersuchten Reactionen des Paradinitroäthers an der Metaverbindung zu wiederholen. Es wurde daher versucht, den Kreis der Beobachtungen durch neue Experimente etwas zu erweitern und zu dem Zweck die Einwirkung von Brom auf den Dinitroäther studirt.

Metanitrophenyläthoxydibromnitroäthan,
$NO_2 . C_6H_4–CH(OC_2H_5)–CBr_2NO_2$.

Nach den Untersuchungen von V. Meyer bilden sich die Bromderivate der Nitrofettkörper durch Einwirkung von Brom auf die *Alkalisalze* der Nitroverbindungen in wässeriger Lösung, während die freien Nitrokörper von Brom nicht angegriffen werden. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch Metadinitrozimmtsäureäther. Ihrer gröfseren Beständigkeit wegen wurde die *äthoxylirte* Verbindung $NO_2.C_6H_4–CH(OC_2H_5)–CHNO_2CO_2C_2H_5$ untersucht, in der Erwartung, aus ihrem Natronsalz durch Bromwasser eine Verbindung von der Zusammensetzung $NO_2 . C_6H_4–CH(OC_2H_5)–CBr(NO_2) . CO_2C_2H_5$ zu erhalten.

Löst man den oben beschriebenen öligen Dinitroäthylmilchsäureäther in verdünnter Natronlauge und fügt Bromwasser hinzu, so entsteht ein weifser krystallisirter Niederschlag; nach einmaligem Umkrystallisiren der Verbindung aus verdünntem Alkohol werden weifse glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 98 bis 99° erhalten.

0,1875 g gaben 0,206 CO_2 und 0,0480 H_2O.
0,192 g „ 0,212 „ „ 0,0485 „

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_5Br_2$	Gefunden	
C	30,15	29,96	30,01
H	2,51	2,84	2,79.

In analoger Weise wurden aus dem *äthoxylirten* Dinitroäther $NO_2 . C_6H_4 -CH(OCH_3)–CHNO_2CO_2C_2H_5$ weifse Blättchen vom Schmelzpunkt 145 bis 146° erhalten, deren Analyse folgendes Resultat ergab :

0,198 g lieferten 0,203 CO_2 und 0,0395 H_2O.
0,180 g „ 0,184 „ „ 0,038 „
0,264 g „ 0,244 AgBr und 0,0073 Ag.
0,173 g „ 10,75 cbcm N bei 10° und 712 mm.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_5Br_2$	Gefunden		
C	28,12	27,96	27,87	—
H	2,08	2,22	2,34	—
N	7,28	—	—	7,11
Br	41,66	—	—	41,48.

Aus einem Vergleich der Zusammensetzung beider Verbindungen ergiebt sich, dafs bei dieser Reaction die *Aethoxyl*- resp. *Methoxyl*gruppe des Dinitroäthylmilchsäureäthers intact geblieben ist, sowie dafs sich in beiden Fällen $-CO_2C_2H_5$ abspaltet. Aus der Unlöslichkeit der Verbindungen in Natronlauge und aus der Beobachtung, dafs eine Bromsubstitution im *Benzol*kern ohne Zusatz von Natronlauge nicht stattfindet, ist ferner der Schlufs gerechtfertigt, dafs beide Bromatome an das α-Kohlenstoffatom der NO_2-Gruppe treten, so dafs diesen Substanzen folgende Constitutionsformeln zukommen: $C_6H_4\begin{cases}CH(OC_2H_5)-CBr_2NO_2\\NO_2\end{cases}$ und $C_6H_4\begin{cases}CH(OCH_3)-CBr_2NO_2\\NO_2\end{cases}$.

Diese Ansicht wurde überdies durch folgenden Versuch bestätigt. Löst man *Dinitrostyrol* in wenig Alkohol, verdünnt mit Wasser und setzt Natronlauge hinzu, so fällt Bromwasser die oben beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 98 bis 99°.

0,2135 g gaben 0,1795 AgBr und 0,0125 Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_5Br_2$	Gefunden
Br	40,20	40,14.

Wird dagegen Methylalkohol zum Lösen des Dinitrostyrols angewandt, so entsteht das niedere Homologe $C_9H_8N_2O_5Br_2$ vom Schmelzpunkt 145 bis 146°.

Reduction des Metadinitrozimmtsäureäthers.

Die Reduction des Metadinitrozimmtsäureäthers wurde unternommen in der Absicht, zu einer Metadiamidohydrozimmtsäure (m-Amidophenylalanin) zu gelangen, welche durch Ein-

wirkung von salpetriger Säure in *Metatyrosin* übergehen konnte.

Die Darstellung dieser Verbindung scheiterte indefs an der leichten Zersetzlichkeit des Metadiamidoderivats, das sich von dem analogen Paraamidophenylalanin durch gröfsere Löslichkeit und leichtere Oxydirbarkeit unterscheidet. Wendet man bei der Reduction Zinn und Salzsäure an und verfährt in der oben angegebenen Weise, so läfst sich dem zur Trockne eingedampften Rückstand der entzinnten und mit Soda fast neutralisirten Reductionsflüssigkeit durch absoluten Alkohol das syrupöse zerfliefsliche salzsaure Salz einer *Amidosäure* entziehen. Es gelang uns jedoch nicht, die freie Säure hieraus in fester, für die Analyse geeigneter Form abzuscheiden.

Ihr *Ammoniaksalz* zerfliefst bei kurzem Stehen an der Luft. Die *Kalk-* und *Barytsalze* sind in Wasser sehr leicht löslich. Silber-, Kupfer- und Platinlösungen werden schon in der Kälte reducirt. Versuche, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu einer festen Acetylverbindung zu gelangen, führten nur zu amorphen Substanzen; desgleichen die Einwirkung von salpetriger Säure.

Noch ungünstigere Resultate ergab die Anwendung anderer Reductionsmittel, welche theils vollständige Verschmierung, theils tiefgreifende Zersetzung herbeiführten. So erhielten wir bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure und Zinkstaub in der Kälte eine klare farblose Lösung, aus der essigsaures Natron amorphe Flocken einer schwach basischen Verbindung fällt, die sich wie das Condensationsproduct des *m-Amidobenzaldehyds* verhielt. Die Bildung desselben nach vorhergegangener Spaltung des Metadinitrozimmtsäureäthers unter Wasseraufnahme ist leicht verständlich.

Endlich ist noch zu erwähnen, dafs bei der Reduction mittelst Zinn und Salzsäure neben der leicht löslichen Amidosäure in geringer Menge ein basisches Oel auftritt, in welchem

vermuthlich *Metaamidobenzylcyanid* vorliegt, da es beim Verseifen mit Salzsäure in eine Amidosäure umgewandelt wird. Zur näheren Untersuchung reichte die Menge desselben nicht aus.

Nitrirung von Orthonitrozimmtsäure.

Während die Nitrirung der Para- und Metanitrozimmtsäure in concentrirter Schwefelsäure fast momentan vor sich geht, wird die isomere *Ortho*verbindung in der Kälte nur schwierig und langsam von Salpeterschwefelsäure angegriffen.

Die reine Säure löst sich beim Eintragen in das unter 0^0 abgekühlte Salpeterschwefelsäuregemisch klar und farblos auf und läfst sich nach kurzem Stehen bei niederer Temperatur aus der Lösung durch Eingiefsen in Wasser unverändert wieder abscheiden. Nach 5 bis 10 Minuten oder beim Steigen der Temperatur über $+ 5^0$ färbt sich die Flüssigkeit unter langsamer CO_2-Entwicklung allmählich dunkelbraun und nach Beendigung der Reaction resultirt eine schwarzbraune Lösung, aus der aufser etwas Orthonitrobenzaldehyd keine analysirbaren Producte isolirt werden konnten. Dasselbe Resultat ergab eine gleiche Behandlung des reinen Orthonitrozimmtsäureäthers.

Dieses abweichende Verhalten der Orthonitrozimmtsäure wird erklärlich, wenn man sich erinnert, dafs dieselbe durch concentrirte Schwefelsäure allein schon in der Kälte allmählich angegriffen wird. Nach den Untersuchungen von A. Baeyer *) bilden sich hierbei blaue Condensationsproducte, deren Entstehung auch in unserem Fall den glatten Verlauf des Nitrirungsprocesses zu stören scheint. Die Anwendung von concentrirter Schwefelsäure ist daher ausgeschlossen, dagegen verspricht eine schon früher beschriebene Zersetzung der

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2257.

Orthonitrozimmtsäure *) zu den gesuchten α-Nitroacrylsäurederivaten zu führen. Während Ortho- sowie Paranitrozimmtsäure von salpetriger Säure in concentrirter schwefelsaurer Lösung nicht verändert werden, wirken salpetrigsaure Dämpfe auf die Lösung der Säure in Eisessig, Aether oder concentrirter Salpetersäure schon in der Kälte ein. So erhält man durch Eintragen von salpetrigsaurem Natron in eine Lösung von Orthonitrozimmtsäureäther in concentrirter rauchender Salpetersäure und Eingiefsen des Gemisches in Wasser ein Oel, das beim Kochen mit Wasser allmählich Orthonitrobenzaldehyd abspaltet, sich daher analog der Paradinitroverbindung verhält. Vermuthlich ist in demselben der gesuchte Orthodinitrozimmtsäureäther enthalten. Aehnlich verhält sich die freie Orthonitrozimmtsäure gegen rothe rauchende Salpetersäure. Die Untersuchung in dieser Richtung ist noch nicht abgeschlossen.

Nitrirung von Orthoamidozimmtsäure.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach den Angaben von S. Gabriel**) durch Reduction von Orthonitrozimmtsäure mit Eisenvitriol (10 Th.) und überschüssigem Ammoniak in der Hitze. Man wendet zweckmäfsig einen kleinen Ueberschufs von Eisenvitriol an, um die Bildung eines Zwischenproducts zu vermeiden, das sich in Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe löst und durch Säuren in violetten Flocken gefällt wird. Während der Reduction ist die Bildung kleiner Mengen von Indol deutlich durch den Geruch wahrnehmbar.

Zur Nitrirung der Säure ist ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure nicht angebracht, da durch

---

*) P. Friedländer und R. Henriques, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2801.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15, 2294.

den Gehalt der rauchenden Salpetersäure an salpetriger Säure die Amidogruppe unter Bildung blaugrüner Zersetzungsproducte angegriffen wird. Man verfährt deshalb in folgender Weise.

1 Th. Orthoamidozimmtsäure wird in 5 Th. concentrirter Schwefelsäure gelöst — Erwärmen der Lösung selbst bis 100° verändert hierbei die Säure nicht — und eine Lösung von 3 Th. Salpeter in 10 Th. concentrirter Schwefelsäure langsam eintragen. Nach vollständiger Mischung beider Flüssigkeiten, wobei die Temperatur 0° nicht überschreiten darf, wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen und mit viel Wasser verdünnt. Nach einigem Stehen scheiden sich aus der rothen Lösung bräunliche Nädelchen aus, welche von der Mutterlauge getrennt werden. Sie bestehen aus unreiner *β-Nitroamidozimmtsäure.*

Die isomere *α-Nitro*verbindung scheidet sich auf Zusatz von Natronlauge bis zur schwach sauren Reaction aus der Mutterlauge beim Stehen in rothen Nadeln aus. Sie bildet das Hauptproduct der Reaction. Zur völligen Reinigung werden beide Verbindungen in sehr verdünnter Sodalösung längere Zeit mit Thierkohle gekocht und heifs mit wenig verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Man erhält so die

α-Nitro-o-amidozimmtsäure,

$C_6H_3 . NH_2 . NO_2 . CH{=}CH . COOH,$

in Form hellbraunrother Nädelchen, welche bei 240° schmelzen.

0,104 g gaben 12,5 cbcm N bei 8° und 712 mm.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_4$	Gefunden
N	13,46	13,77.

Die Säure ist unlöslich in Benzol, Ligroïn und Aether; schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton. Von verdünnten Mineralsäuren wird sie in der Wärme ziem-

lich leicht aufgenommen, durch essigsaures Natron aber vollständig ausgefällt. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° wird sie in ein *α-Nitrocarbostyril* übergeführt, das in Alkohol, Eisessig und Aceton sehr schwer löslich ist, aus ersterem Lösungsmittel in feinen, fast weifsen Nadeln krystallisirt und bei 320° noch nicht schmilzt.

β-Nitro-o-amidozimmtsäure.

Die isomere β-Nitrosäure unterscheidet sich von der α-Verbindung durch ihre hellere Farbe (bräunlich-gelb), durch ihre fast vollständige Unlöslichkeit in verdünnten Mineralsäuren und in Wasser und durch ihren um 14° höher liegenden Schmelzpunkt (254°).

0,1835 g gaben 0,350 CO_2 und 0,065 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_4$	Gefunden
C	51,92	52,01
H	3,84	3,93.

In Alkalien löst sie sich wie die α-Säure mit braunrother Farbe. Ihr Silbersalz krystallisirt aus viel heifsem Wasser in rothbraunen glänzenden Blättchen. Mit Salzsäure auf 150° erhitzt geht sie in *β-Nitrocarbostyril* über, das aus Eisessig in compacten gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 260° krystallisirt (siehe weiter unten).

In etwas anderer Weise verläuft die Nitrirung des *Orthoamidozimmtsäureäthers*, welcher nach den Angaben von Friedländer und Weinberg*) durch Reduction von o-Nitrozimmtsäureäther mit Sn und Salzsäure in der Wärme dargestellt wurde. Wird derselbe in schwefelsaurer Lösung in eine Auflösung von 3 Th. $NaNO_3$ in 10 Th. H_2SO_4 eingetragen, so dafs die Temperatur + 10° nicht überschreitet, so bilden sich zwei Verbindungen, die durch ihre ungleiche

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1421.

Löslichkeit in Alkohol leicht von einander getrennt werden können.

Der in Alkohol fast unlösliche Antheil wird aus heifsem Eisessig in Form dicker gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 260° krystallisirt erhalten. Er löst sich in verdünnter Natronlauge mit ziegelrother Farbe und wird durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt.

0,191 g gaben 0,396 CO_2 und 0,052 H_2O.

0,140 g „ 18 cbcm N bei 8° und 712 mm.

	Berechnet für $C_9H_6N_2O_3$	Gefunden
C	56,84	56,55
H	3,15	3,02
N	14,73	14,80.

Die Verbindung besitzt daher die Zusammensetzung eines *Nitrocarbostyrils.* Sie ist identisch mit der aus *β-Nitro*amidozimmtsäure gewonnenen Substanz.

Der in Alkohol lösliche Theil des nitrirten Orthoamidozimmtsäureäthers wird durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt und krystallisirt dann in compacten dunkelbraunrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 158 bis 160°.

0,150 g gaben 0,3085 CO_2 und 0,072 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_4$	Gefunden
C	55,93	55,99
H	5,08	5,33.

Die Verbindung besitzt daher die Zusammensetzung eines *Nitroamidozimmtsäureäthers.* Durch vorsichtiges Verseifen mit wenig Natronlauge in verdünnter alkoholischer Lösung wird sie in die freie Säure übergeführt, welche sich als identisch mit der oben beschriebenen *α-Nitrosäure*, Schmelzpunkt 240°, herausstellte. Durch Erhitzen des Aethers mit HCl im Rohr auf 150° wurde ebenfalls das über 320° schmelzende *α-Nitrocarbostyril* erhalten.

Werden die oben beschriebenen α- und β-Nitroamidozimmtsäuren einer längeren Einwirkung von Salpeterschwefelsäure unterworfen, so wird auch hier die Seitenkette der Zimmtsäure angegriffen, nach wenigen Minuten beginnt selbst bei 0^0 die Entwicklung von Kohlensäure. Wird die Lösung nach Beendigung der Entwicklung auf Eis gegossen, so scheiden sich neue Verbindungen in gelbbraunen amorphen Flocken aus, welche beim Erwärmen verharzen und noch nicht in eine zur Analyse geeignete Form gebracht werden konnten.

Nitrirung des Carbostyrils.

Im Anschlufs an die Nitrirung der Orthoamidozimmtsäure wurde die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf das innere Anhydrid derselben studirt, um zu sehen, ob hierbei dieselben beiden Nitrocarbostyrile gebildet werden, welche indirect aus Amidozimmtsäure erhalten wurden.

Bei Nitriren des Carbostyrils in der angegebenen Weise mit Salpeterschwefelsäure bei $+ 15^0$ wurde indessen ein einheitliches Product erhalten; die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in langen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 280^0, welche weder mit α- noch mit β-Nitrocarbostyril identisch sind, aber die nämliche Zusammensetzung besitzen.

0,1665 g lieferten 0,348 CO_2 und 0,0505 H_2O.

0,1905 g „ 25,25 cbcm N bei 11^0 und 715 mm.

	Berechnet für $C_9H_6N_2O_3$	Gefunden
C	56,84	57,01
H	3,15	3,31
N	14,73	14,83.

Das so dargestellte γ-Nitrocarbostyril ist in Wasser und Ligroïn unlöslich, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig. In Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe.

Durch Kochen mit Sn und Salzsäure wird die Verbindung zu γ-Amidocarbostyril reducirt, dessen schwer lösliches salzsaures Salz sich beim Erkalten in weifsen Nadeln ausscheidet. Beim Auswaschen mit Wasser färbt es sich citronengelb, unter Zersetzung in Salzsäure und *Amido*carbostyril, das aus Eisessig in schwer löslichen gelben Blättchen krystallisirt, die bei 320° noch nicht schmelzen.

0,161 g gaben 0,398 CO_2 und 0,074 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O$	Gefunden
C	67,50	67,40
H	5,08	5,10.

Es gelang nicht, die Verbindung durch Diazotirung in Oxycarbostyril überzuführen, da hierbei stets complicirte Zersetzungen eintraten.

Ueber die Stellung der Nitrogruppen in beiden Nitroorthoamidozimmtsäuren sowie im Nitrocarbostyril läfst sich aus den mitgetheilten Beobachtungen ein sicherer Schlufs vor der Hand nicht ziehen, doch ist es sehr wahrscheinlich, dafs in allen Fällen der Eintritt derselben in den Benzolkern erfolgt. Nicht unwahrscheinlich ist es ferner, dafs sich keine der beiden Nitroamidozimmtsäuren von Orthonitrozimmtsäure ableitet, da die von Baeyer (a. a. O) bei letzterer angegebene Farbenreaction beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in beiden Fällen ausblieb.

Nitrirung von Paraamidozimmtsäure.

Die als Ausgangsmaterial benutzte Paraamidozimmtsäure wurde aus der Nitrosäure durch Einwirkung von Eisenvitriol und Ammoniak dargestellt (vgl. Gabriel a. a. O.). Der Verlauf der Nitrirung ist von dem der entsprechenden Orthoamidosäure in so fern verschieden, als sich hierbei selbst bei Anwendung einer nur zur *Mono*nitrirung ausreichenden Menge Salpeterschwefelsäure stets neben unveränderter Amidosäure

Verbindungen bilden, in welchen *zwei* Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzt sind. Aus dem Verhalten derselben ergiebt sich, dafs hierin *eine* Nitrogruppe einen Benzolwasserstoff substituirt, während die zweite gleichzeitig in die α-Stellung der Seitenkette tritt. Bei Anwendung freier Amidozimmtsäure spaltet sich hierbei Kohlensäure ab und das Reactionsproduct besitzt die Zusammensetzung eines

Nitroparaamido-ω-nitrostyrols,
$C_6H_3 . NO_2 . NH_2 . CH{=}CHNO_2$.

Die Nitrirung wurde in der üblichen Weise in der Kälte mit Salpeterschwefelsäure ausgeführt. Das Reactionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wobei eine in untergeordneter Menge auftretende isomere Verbindung in der Mutterlauge zurückbleibt und gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,147 g gaben 0,247 CO_2 und 0,047 H_2O.

0,174 g „ 33 cbcm N bei 8° und 711 mm.

	Berechnet für $C_8H_7N_3O_4$	Gefunden
C	45,93	45,82
H	3,34	3,55
N	20,09	20,21.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen rothbraunen Nädelchen. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich reines Kohlenoxyd, indem die Substanz in einen nicht näher untersuchten Nitroamidobenzaldehyd resp. dessen Aldoxim übergeführt wird. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht eine in gelblichen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 250 bis 252°.

Ueber Pyridintricarbonsäure;

von *C. Böttinger.*

Wenn man die Abhandlung des Herrn R. Voigt über Pyridintricarbonsäure *) liest, mufs man glauben, dafs die von mir seiner Zeit aus Uvitoninsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kali gewonnene Säure sehr unrein gewesen sein müsse, ja dafs sich dieselbe auf dem von mir innegehaltenen Weg gar nicht rein gewinnen lasse. Die Angabe hat mich überrascht, denn die von mir dargestellte Pyridintricarbonsäure krystallisirt sehr gut und bildet ein schönes Präparat meiner Sammlung.

Ich habe in meinen ersten Notizen über diese Pyridintricarbonsäure keine analytischen Daten mitgetheilt, weil ich den Gegenstand erst gründlich durcharbeiten und dann abgerundet veröffentlichen wollte; äufsere Umstände hielten mich von der Ausführung dieses Vorhabens ab. Später habe ich die Ergebnisse der Analysen einiger Salze mitgetheilt **); meine Angaben über die Säure waren schon in Beilstein's Lehrbuch übergegangen. Die von Voigt vermifsten analytischen Angaben über meine Säure lasse ich nachstehend folgen :

0,2817 g Substanz, welche aus verdünnter Schwefelsäure krystallisirt war, lieferten bei 100° getrocknet 0,0509 Wasser oder 18,07 pC.

0,524 g aus Wasser krystallisirte Säure lieferte unter denselben Verhältnissen 0,0902 Wasser oder 17,21 pC. Wasser.

0,1507 g getrocknete Säure lieferten 0,2515 Kohlensäure und 0,0372 Wasser oder 45,51 pC. C und 2,74 pC. Wasserstoff.

In einer zweiten Analyse wurden 44,97 pC. C und 2,65 pC. H gefunden.

Berechnet für $C_8H_5NO_6$ 45,50 pC. C und 2,37 pC. H.

Berechnet für $C_8H_5NO_6 + 2^1/_2H_2O$: $2^1/_2H_2O$ = 17,58 pC. Wasser.

*) Diese Annalen **228**, 29.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 94.

Geschlossen am 15. Juni 1885.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strafsburg.

Ueber einige Abkömmlinge der Lävulinsäure;

von *Ludwig Wolff**).

(Eingelaufen den 23. Mai 1885).

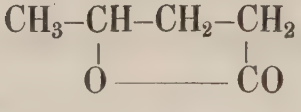
Bei meinen Versuchen über die Darstellungsweise des Valerolactons aus Lävulinsäure beobachtete ich, wie bereits früher **) mitgetheilt wurde, dafs bei jedesmaliger Destillation von Lävulinsäure sich eine kleine Menge in Wasser schwer löslichen neutralen Oels bildete, welches sich gegen kohlensaure Alkalien wie die Lactone verhielt und deshalb von der beigemengten Säure leicht getrennt werden konnte. Nachdem meine damals begonnenen Arbeiten abgeschlossen waren, nahm ich die nähere Untersuchung dieses Oels wieder auf und im Folgenden theile ich die erhaltenen Resultate mit.

Es zeigte sich, dafs die Lävulinsäure bei gewöhnlicher Destillation auffallend leicht Zersetzungen erleidet, deren Hauptproduct aus zwei isomeren, neutral reagirenden Verbindungen von der Formel $C_5H_6O_2$ besteht, welche sich im Destillat neben unveränderter Lävulinsäure vorfinden. Bei sehr langsam geleiteter Destillation in zweckmäfsig abgeänderten Destillirkölbchen erfolgt die Zersetzung fast vollständig; das Destillat besteht dann aus zwei Schichten, von denen die obere hauptsächlich das gebildete Wasser, die untere die beiden neuen Körper enthält. In der Destillirkugel bleibt ein braunes, beim Erkalten erstarrendes Harz zurück.

*) Habilitationsschrift, der mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät der Universität Strafsburg vorgelegt.

) Diese Annalen **216, 52.

Die neutralen Verbindungen haben, wie bereits erwähnt, die Zusammensetzung $C_5H_6O_2$ und sind durch Austritt eines Moleculs Wasser aus einem Molecul Lävulinsäure entstanden. Ich fasse dieselben als ungesättigte Lactone auf, die 2 At. Wasser weniger enthalten als das Valerolacton, für das ich die Constitution :



früher *) nachgewiesen habe. Analog der Bildungsweise desselben aus der normalen γ-Oxyvaleriansäure durch Abspaltung von Wasser lassen sich nun die beiden ungesättigten Lactone aus einer γ-Oxyangelicasäure entstanden denken, und ich gebrauche dementsprechend im Folgenden die Namen α- und β-Angelicalacton, indem ich mit α die bei 167° siedende, mit β die bei 208 bis 209° siedende Verbindung bezeichne.

Die relativen Mengen der beiden neutralen Producte ändern sich mit den Destillationsbedingungen, und es sei gleich hier bemerkt, dafs nur die β-Verbindung als primär gebildet erscheint, während das α-Angelicalacton erst einer Umlagerung der ersteren bei der Destillation seine Entstehung verdankt.

Diese kurzen einleitenden Bemerkungen sind der leichteren Uebersichtlichkeit halber vorangestellt, um die Klasse, welcher die zu beschreibenden Körper angehören und die die für dieselben eingeführten Namen anzugeben; die Gründe, welche mich zu der oben entwickelten Ansicht über die Natur dieser Verbindungen führten, sind am Schlufs dieser Abhandlung niedergelegt.

Darstellung und Eigenschaften des α-Angelicalactons.

Zu diesen Versuchen wurde anfänglich reine feste Lävu-

*) Diese Annalen **208**, 104.

linsäure verwendet, die ich in der früher *) beschriebenen Weise dargestellt hatte; erst nachdem ich den Gang der Reaction und die dabei entstehenden Producte kennen gelernt hatte, benutzte ich Lävulinsäure, wie sie durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit alkoholfreiem Aether und darauf folgende Destillation gewonnen wird. Diese Säure, von 235 bis 252° destillirend, läfst sich ebenso gut verwenden wie gereinigte und ist wegen der viel einfacheren Darstellung vorzuziehen **).

Die Versuche, bei denen es gelang, aus 20 g Lävulinsäure ungefähr 10 g wasser- und säurefreies Lacton zu erhalten, wurden folgendermafsen ausgeführt :

In einem Destillirkölbchen, dessen seitliches Abflufsrohr 8 cm von der Kugel entfernt ist, werden 15 bis 20 g Lävulinsäure ohne Drahtnetz mit kleiner Flamme in schwachem Sieden erhalten, so dafs der gröfste Theil des Dampfes sich an den Gefäfswänden wieder verdichtet und nur die leicht flüchtigen Zersetzungsproducte überdestilliren. Während dieser Operation, welche drei bis vier Stunden beansprucht, färbt sich die Säure dunkler, und in dem Mafse, in dem die Zersetzung fortschreitet, nimmt die anfänglich nur unbedeutende Kohlensäureentwicklung beträchtlich zu, bis endlich im Kölbchen eine schwarzbraune, flüssige, beim Erkalten erstarrende Harzmasse zurückbleibt, die ungefähr 6 g wiegt. Aufser Kohlensäure entsteht kein gasförmiges Product. Das Destillat ist zweischichtig;

---

*) Diese Annalen **208**, 104.

**) Bezüglich des Siedepunkts der Lävulinsäure, den Tollens anfänglich bei 260°, später in Uebereinstimmung mit Conrad bei 239° angab, möchte ich erwähnen, dafs die genaue Siedepunktsbestimmung einer Verbindung, die sich während der Destillation zersetzt, natürlich unmöglich ist. Trotzdem gelingt es bei rascher Destillation einer nicht zu grofsen Menge *reiner* Säure ungefähr $^2/_3$ derselben constant bei 245 bis 246° überzudestilliren.

oben schwimmt das aus der Lävulinsäure abgespaltene Wasser, unten befindet sich das Gemenge der beiden Lactone, von denen unter den angegebenen Destillationsbedingungen die α-Verbindung vorherrscht. Das Destillat enthält noch etwas Lävulinsäure und zwei leichtflüchtige Säuren in sehr geringer Menge, auf die ich später zurückkommen werde.

Zur weiteren Verarbeitung wird das erhaltene Oel mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium durchgeschüttelt, die oben schwimmende Oelschichte sofort abgehoben und mit Wasser so lange gewaschen, bis das letzte Waschwasser völlig neutral reagirt. Das von beigemengtem Wasser getrübte Oel wird dann sofort durch ein trockenes Faltenfilter in ein Destillirkölbchen filtrirt und fractionirt. Der alkalischen Flüssigkeit und dem Waschwasser läfst sich durch ein- bis zweimaliges Ausschütteln mit Aether das gelöste Lacton entziehen.

Bei der Destillation geht bis 160° das gelöste Wasser und obiges Lacton über. Während das Thermometer langsam auf 185° steigt, destillirt der gröfste Theil als hellgelb gefärbte Flüssigkeit über, ein kleiner Rest siedet bis gegen 200°; im Kölbchen bleibt ein brauner Rückstand, der beim Erhitzen verkohlt und übelriechende Dämpfe ausstöfst. Unterwirft man nun das von 160 bis 200° überdestillirte Product der fractionirten Destillation, so verschwinden die von 175 bis 200° siedenden Theile, und man erhält bald zwei Hauptproducte, von denen das eine von 165 bis 170°, das andere bei 200 bis 210° siedet. Aber auch letzterer Theil zeigt keinen constanten Siedepunkt; das Thermometer fällt bei jeder Destillation, bis schliefslich die Gesammtmenge bei 165 bis 170° überdestillirt, während Producte, über 210° siedend, nicht erhalten wurden. Mit dieser Destillation sind bemerkenswerthe Verluste verbunden, da bei jedesmaligem Destilliren etwas harzige Masse im Kölbchen zurückbleibt.

Aus der bei 165 bis 170° siedenden Flüssigkeit läfst sich leicht durch Destillation völlig reines α-Angelicalacton vom Siedepunkt 166,5 bis 168° gewinnen; die Analyse führte zu folgenden Werthen :

I. 0,2885 g gaben 0,6461 CO_2, entspr. 0,1762 C, und 0,1587 H_2O, entspr. 0,0176 H.

II. 0,2032 g gaben 0,4567 CO_2, entspr. 0,1245 C, und 0,1122 H_2O, entspr. 0,0124 H.

	Berechnet für $C_5H_6O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	61,22	61,07	61,29
H	6,12	6,10	6,13.

Drei Dampfdichtebestimmungen, nach dem Verfahren von V. Meyer im Paraffinbad ausgeführt, gaben Zahlen, die für die einfache Formel $C_5H_6O_2$ passen.

Berechnet für $C_5H_6O_2$		Gefunden	Versuchstemp.	Substanz
	I.	3,61	197°	0,0810 g
3,39	II.	3,62	199°	0,1063
	III.	3,98	223°	0,0935.

Das Lacton in ganz reinem Zustande ist eine wasserhelle, völlig neutral reagirende Flüssigkeit, die sich nach einigen Tagen gelb färbt, einen angenehmen Geruch und bitteren Geschmack hat. Es siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 167°, doch destillirt es meist bei 166,5 bis 168° über und ist dann, wie die erste Analyse zeigt, schon völlig rein. Bei 0° erstarrt es zu langen weifsen Nadeln, bei sehr langsamer Abkühlung krystallisirt es in grofsen sechsseitigen, sehr spröden Prismen, die in der Capillare bei 18 bis 18,5° schmelzen. Diese Krystalle sind nicht hygroskopisch und verflüchtigen sich in offenen Gefäfsen aufserordentlich rasch. Mit Wasserdämpfen ist das Lacton unter theilweiser Zersetzung leicht flüchtig; von den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen, jedoch es bedarf bei 15° die 20- bis 22fache Menge Wasser um sich völlig klar zu lösen, aus der Lösung scheidet

kohlensaures Kalium die unveränderte Verbindung wieder ab. Die grofse Neigung des Lactons, sich mit Wasser zu Lävulinsäure zu verbinden, verursacht die meist schwache saure Reaction desselben, und es lag angesichts dieser leicht erfolgenden Rückbildung nahe, vor der Destillation das Wasser sorgfältig zu entfernen. Ich habe öfters, jedoch stets mit Mifserfolg versucht, ob das rohe Lacton nicht mit einem der gebräuchlichen Salze entwässert werden könne; einerseits wollte mir aber das vollständige Entwässern gröfserer Mengen niemals gelingen, andererseits ertheilten selbst Spuren in dem Lacton gelöster Salze der Flüssigkeit bei der Destillation alsbald eine dunkle Farbe. Das Thermometer stieg langsam auf 210°, dann unter plötzlich eintretender Zersetzung des Kolbeninhalts rasch auf 270° und es blieb über die Hälfte des Products als gallertartige Masse im Destillirkölbchen zurück. Offenbar hat man es hier mit einer Polymerisation zu thun.

Darstellung und Eigenschaften des β-Angelikalactons.

Bei den unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Destillirversuchen beobachtete ich, dafs die Quantitäten, welche nach Entfernung der Säure unter und über 185° siedeten, unter einander aufserordentlich differirten. Je rascher die Destillation vorgenommen wurde, desto gröfser war die relative Menge einer gegen 200° siedenden neutralen Flüssigkeit; diese Thatsache, sowie die Beobachtung, dafs der Siedepunkt letzteren Products bei fortgesetzter Destillation immer niedriger wurde und zuletzt mit dem des α-Angelicalactons zusammenfiel, während über 200° siedende Antheile in bemerkenswerther Menge nicht erhalten wurden, liefsen auch eine Zersetzung oder Umlagerung während der Destillation vermuthen. Diese Ansicht hat sich denn auch bei der näheren Untersuchung bestätigt.

Werden die von 185 bis 210° siedenden Theile weiter destillirt, so erhält man unter grofsen Verlusten ein wasserhelles, völlig neutral reagirendes Oel, welches bei 205 bis 208° überdestillirt und nach der Analyse mit dem α-Angelicalacton isomer ist.

I. 0,2990 g gaben 0,6728 CO_2, entspr. 0,18349 C, und 0,1623 H_2O, entspr. 0,0180 H.

II. 0,2077 g gaben 0,4681 CO_2, entspr. 0,1276 C, und 0,1175 H_2O, entspr. 0,0130 H.

	Berechnet für $C_5H_6O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	61,22	61,36	61,43
H	6,12	6,03	6,28.

Diese Verbindung erstarrt bei — 15° nicht und löst sich in 5 bis 6 Th. Wasser klar auf. Sie besitzt keinen constanten Siedepunkt, sondern lagert sich beim Destilliren in das niedriger siedende α-Angelicalacton um.

Obgleich die Analyse und die erwähnten physikalischen Eigenschaften keinen Rückschlufs auf die völlige Reinheit des Products gestatteten, so habe ich letzteres doch zu Versuchen benutzt, welche mich sowohl überzeugten, dafs die analysirte Verbindung ein Gemenge von α- und β-Angelicalacton war, als auch mir den Weg zur Gewinnung völlig reinen β-Angelicalactons ebneten.

Als geeignetes Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung empfiehlt sich das folgende :

25 bis 30 g Lävulinsäure werden in einem Destillirkölbchen, dessen Abflufsrohr 4 cm von der Kugel entfernt ist, während $1^1/_2$ bis 2 Stunden so langsam überdestillirt, dafs etwas weniger als die Hälfte der angewandten Säure sich im Destillat unverändert vorfindet; dies zu treffen, ist natürlich Uebungssache. Das homogene Destillat wird nun in gleicher Weise behandelt, wie ich es bei der α-Verbindung

beschrieben habe, und im Vacuum destillirt. Bei einem Druck von 25 mm geht von 48 bis 65° hauptsächlich α-Angelicalacton über, dessen Siedepunkt unter diesen Bedingungen bei 52° liegt; die Fraction 65 bis 72° enthält ein wechselndes Gemenge der beiden Lactone, während von 72 bis 90° hauptsächlich β-Angelicalacton überdestillirt. Im Kölbchen bleibt ein braunes dickes Oel, das viel Lävulinsäure enthält. Werden die einzelnen Destillate der fractionirten Destillation unterworfen, so erhält man endlich zwei Hauptproducte, von denen das eine bei 51°, das andere von 78 bis 82° siedet. Ersteres ist reines α-Angelicalacton, letzteres nahezu reines β-Angelicalacton, dessen Quantität bei gut gelungener Operation das Dreifache von dem Gewicht der α-Verbindung erreicht.

Sehr einfach und mühelos gestaltet sich die Darstellung des β-Lactons, wenn man das Verhalten der beiden Lactone gegen Wasser zu Hülfe nimmt. Wie ich später zeigen werde, verwandelt sich das α-Angelicalacton durch heifses Wasser quantitativ in Lävulinsäure, während das β-Lacton gegen Wasser sehr beständig ist. Man übergiefst zu diesem Zweck die bei 72 bis 90° siedende Flüssigkeit mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser und kocht 4 Stunden am Rückflufskühler; aus der mit kohlensaurem Calcium neutralisirten Lösung wird dann mit Aether das unveränderte Lacton ausgeschüttelt, das nach dem Verdunsten des Aethers als hellgelb gefärbtes Oel zurückbleibt und bei einem Druck von 25 mm bei 83 bis 84° völlig constant siedet.

Eine Analyse gab folgende Zahlen :

0,2035 g gaben 0,4568 CO_2, entspr. 0,1246 C, und 0,1116 H_2O, entspr. 0,0124 H.

	Berechnet für $C_5H_6O_2$	Gefunden
C	61,22	61,22
H	6,12	6,09.

Zwei Dampfdichtebestimmungen, wie früher ausgeführt, ergaben die Formel $C_5H_6O_2$ *).

Berechnet für $C_5H_6O_2$		Gefunden	Vers.-Temp.	Substanz
3,39	I.	3,47	235°	0,0679
	II.	3,97	254°	0,1085.

Diese Verbindung ist also mit dem α-Angelicalacton metamer. Sie stellt eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit vor, die bei — 17° nicht erstarrt und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Die wässerige Lösung reagirt vollkommen neutral und kohlensaures Kalium scheidet daraus die Verbindung unverändert wieder ab. Das specifische Gewicht wurde bei 0° = 1,1084 gefunden. Unter 25 mm Druck siedet sie ohne jede Zersetzung bei 83 bis 84°, unter 751 mm bei 208 bis 209°, wobei sich ein kleiner Theil in das α-Angelicalacton verwandelt und stets braune harzige Rückstände bleiben.

Um diese öfters erwähnte Umlagerung durch einen entscheidenden Versuch nachzuweisen, wurden 2 g reines Lacton — Siedepunkt 83 bis 84° bei 25 mm — aus einer Destillirkugel rasch in eine andere destillirt. Sofort stieg das Thermometer auf 207° und fast Alles ging bei 208 bis 209° über; es wurde nun wieder in die erste Kugel u. s. f. destillirt und dabei ein stetes Fallen des Thermometers beobachtet, bis schliefslich eine Flüssigkeit — 0,6 g — vom Siedepunkt

*) Ich gebe gerne zu, dafs diese Bestimmungen nicht den erforderlichen Grad der Sicherheit besitzen, um aus ihnen allein die einfache Formel $C_5H_6O_2$ endgültig ableiten zu können. Immerhin halte ich diese Formel für den richtigen Ausdruck, weil die Zahlen wohl höher ausgefallen wären, wenn der Verbindung ein gröfseres Moleculargewicht zukäme. Dafs aber die Umlagerung in die isomere α-Verbindung quantitativ erfolgte, ist recht unwahrscheinlich, da das analysirte Product vom Siedepunkt 205 bis 208° gröfstentheils aus β-Angelicalacton besteht. Ueberdies sprechen die Reactionen der Verbindung sehr zu Gunsten der einfachen Formel.

168 bis 175° erhalten wurde, welche leicht erstarrte — Schmelzpunkt der Krystalle bei 17 bis 19° — und alle Eigenschaften des α-Angelicalactons besafs.

Das β-Angelicalacton hat keine besonders charakteristischen physikalischen Eigenschaften, die unmittelbar die Reinheit desselben anzeigen, selbst die Analyse bietet wegen der Metamerie der beiden Lactone keinen Anhaltspunkt. Sieht man von der unter den gegebenen Bedingungen recht mühsamen Siedepunktsbestimmung ab, so bleibt als Kriterium für die Reinheit hauptsächlich das chemische Verhalten der beiden Lactone gegen Wasser, da ja nur das α-Angelicalacton als Verunreinigung in Betracht kommt. Ist letzteres selbst in kleinster Menge zugegen, so wird es bei vorsichtigem Wasserzusatz als Oel ausgefällt, das eine leicht wahrnehmbare Trübung veranlafst und die Lösung reagirt schon nach 3- bis 4stündigem Stehen sauer. β-Angelicalacton behält auch nach tagelangem Stehen mit Wasser seine neutrale Reaction.

Zu den folgenden Versuchen wurden die beiden Lactone im Zustand völliger Reinheit verwendet.

Einwirkung von Barytwasser auf α-Angelicalacton.

Giefst man das Lacton in eine concentrirte klare Barytlösung ein, so löst es sich beim Umschütteln unter Wärmeentbindung sofort auf, indem die Lösung eine rothe, später gelbe Farbe annimmt. Nach 6stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur konnte der alkalischen Lösung mittelst Aether Nichts mehr entzogen werden. Nachdem der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt war, blieb beim Eindampfen der Lösung ein hellgelber Syrup zurück, der im Exsiccator zu einer amorphen Masse erstarrte; aus der concentrirten wässerigen Lösung fällte salpetersaures Silber einen dicken weifsen Niederschlag, der, aus siedendem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt, sich in seideglänzende,

zweiseitig zugespitzte Nadeln verwandelte, welche sofort als lävulinsaures Silber erkannt wurden. Eine Analyse bestätigte, dafs dieses Salz vorlag.

0,2274 g des über H_2SO_4 bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes gaben 0,224 CO_2, entspr. 0,0613 C, 0,0632 H_2O, entsp. 0,0070 H, und 0,1097 Ag.

	Berechnet für $C_5H_7O_3Ag$	Gefunden
C	26,91	26,95
H	3,14	3,08
Ag	48,43	48,24.

Die aus dem Salz und den Mutterlaugen freigemachte und mit Aether ausgeschüttelte Säure schmolz bei 31° und hatte alle Eigenschaften der Lävulinsäure; ihre Menge war der berechneten gleich.

Das Lacton verwandelt sich also bei gewöhnlicher Temperatur mit Barytwasser quantitativ in lävulinsaures Baryum.

Einwirkung von Barytwasser auf β-Angelicalacton.

Wird eine concentrirte wässerige Lösung des Lactons in überschüssiges kaltes Barytwasser eingetragen, so nimmt das Ganze eine vorübergehende rothe Färbung an und nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nimmt Aether aus der alkalischen Flüssigkeit Nichts auf. Ebenso verfahrend, wie es beim vorhergehenden Versuch beschrieben wurde, erhält man ein amorphes Baryumsalz, das wie dort in das Silbersalz übergeführt wurde. Letzteres krystallisirte aus heifsem Wasser in den für lävulinsaures Silber so charakteristischen Formen und gab bei der Analyse eine dementsprechende Zahl :

0,1964 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliefsen nach dem Glühen 0,0949 Ag.

	Berechnet für $C_5H_7O_3Ag$	Gefunden
Ag	48,43	48,32.

Um zu sehen, ob auch hier die Umsetzung des Lactons in lävulinsaures Baryum quantitativ verläuft, wurde der Versuch mit 3 g der Verbindung wiederholt, das erhaltene Baryumsalz mit Salzsäure zersetzt und der Lösung die Säure mittelst Aether entzogen; nach dem Verdunsten des letzteren blieben 3,2 g eines dicken hellgelben Oels zurück, das nach längerem Verweilen im Exsiccator ungefähr zur Hälfte krystallinisch erstarrte. Die Krystalle besafsen den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften der Lävulinsäure. Ob der syrupförmige Theil eine von Lävulinsäure verschiedene Säure ist, konnte bis jetzt nicht ermittelt werden.

Einwirkung von Ammoniak auf α-Angelicalacton.

Unter den gleichen Erscheinungen wie Barytwasser wirkt eine concentrirte wässerige Ammoniaklösung auf das Lacton ein, es wird dabei Wärme frei und man erhält eine trübe gelbe Flüssigkeit, die an Aether Nichts abgiebt.

Im Exsiccator trocknete die Lösung zu einem Syrup ein, der nach einigen Tagen völlig erstarrte. Die Masse wurde mehreremal aus siedendem Chloroform, dem einige Tropfen Alkohol zugegeben waren, umkrystallisirt und so ein schönes weifses, aus sechsseitigen Täfelchen bestehendes Präparat erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 107 bis 108° lag.

Die Analyse gab diese Verbindung als ein einfaches Additionsproduct $C_5H_6O_2 . NH_3$ zu erkennen, das, wie im Folgenden gezeigt wird, das Amid der Lävulinsäure ist.

0,1729 g gaben 0,3329 CO_2, entspr. 0,0908 C, und 0,1229 H_2O, entspr. 0,0135 H.

0,1967 g gaben 21,4 mm N bei 16,5° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_9O_2N$	Gefunden
C	52,17	52,51
H	7,82	7,85
N	12,17	12,40.

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff; aus sehr feuchter Luft nehmen sie etwas Wasser auf, das im Exsiccator alsbald wieder abgegeben wird. Aus wässeriger Lösung erhält man die Verbindung in gut ausgebildeten Prismen mit aufgesetzter Pyramide, aus Chloroform meist in 6seitigen Blättchen. Diese sintern, in der Capillare erhitzt, bei 100° zusammen und schmelzen dann bei 107 bis 108° unter theilweiser Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit. Letztere erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche sich bei abermaligem Erhitzen bereits gegen 80° verflüssigt.

Man kann sich leicht überzeugen, dafs während des Schmelzens eine Zersetzung stattfindet, wenn man 1 bis 2 g des über Schwefelsäure getrockneten Präparats in einem engen Reagensglas mittelst Paraffinbad gerade zum Schmelzen erwärmt. Dabei setzt sich an dem kälteren Theil des Glases ein leichter Beschlag an, der sich rasch vermehrt und bei Steigerung der Temperatur bis gegen 135° in einzelne, sehr schwach alkalisch reagirende Tropfen — offenbar Wasser — verwandelt, während zahlreiche Dampfblasen aus der Schmelze aufsteigen. Nach einiger Zeit hört die Gasentwicklung auf, sie beginnt aber wieder, sobald die Temperatur des Bades über 140° steigt und es resultirt schliefslich ein rothes, hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches Product von campherartigem Aussehen, das bis jetzt nicht weiter untersucht wurde.

Sowohl Natronlauge als auch verdünnte Salzsäure spalten bei gewöhnlicher Temperatur das Additionsproduct in Ammoniak und Lävulinsäure.

Aus seiner wässerigen Lösung, welche völlig neutral reagirt, wird mit kohlensaurem Kalium ein farbloses Oel abgeschieden, das sich nach einiger Zeit in wohlausgebildete Krystalle verwandelt. Letztere zeigen nach dem Umkrystalli-

siren den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung.

Der gleiche Körper bildet sich, wenn man eine alkoholische Lösung des Lactons mit Ammoniakgas bei 0° sättigt.

Das chemische Verhalten der Verbindung liefs in ihr das Amid der Lävulinsäure vermuthen und ich habe dasselbe deshalb zum Vergleich dargestellt. Zu diesem Zweck wurde 1 Vol. Lävulinsäureäthylester *) mit 8 Vol. bei 0° gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung 6 bis 7 Stunden auf 100° erhitzt, dann der Alkohol abdestillirt und der Rückstand, ein gelber Syrup, in den Exsiccator gebracht. Es schieden sich bald Krystalle aus, die von der Mutterlauge durch Abpressen zwischen Filtrirpapier befreit und aus Chloroform umkrystallisirt wurden.

Das Product, aus weifsen sechsseitigen Blättchen bestehend, hatte die Zusammensetzung des gewünschten Amids.

0,2027 g gaben 0,3907 CO_2, entspr. 0,1065 C, und 0,1417 H_2O, entspr. 0,0157 H.

0,2310 g gaben 24 cbcm N bei 10° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_9O_2N$	Gefunden
C	52,17	52,54
H	7,82	7,74
N	12,17	12,32.

Die Krystalle schmolzen bei 107 bis 108° und zeigten in den physikalischen wie chemischen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem aus α-Angelicalacton und Ammoniak erhaltenen Product.

Ammoniak verwandelt also das α-Angelicalacton in Lävulinsäureamid.

---

*) Es sei hier kurz bemerkt, dafs reiner Lävulinsäureäthylester, dessen Siedepunkt bei 203 bis 204° liegt, tagelang zum Sieden erhitzt werden kann, ohne dafs derselbe eine bemerkenswerthe Zersetzung erleidet.

Verhalten des α-Angelicalactons gegen Wasser.

Das Lacton, welches bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig Wasser zu lösen vermag, giebt mit dem 20- bis 22 fachen Gewicht Wasser eine klare Lösung, die im Anfang völlig neutral, aber schon nach sehr kurzer Zeit deutlich sauer reagirt. So leicht sich nun auch kleine Mengen Lacton in die Säure verwandeln, so kann man doch noch nach 2 bis 3 Wochen aus der Lösung unverändertes Lacton mit kohlensaurem Kalium abscheiden. Viel rascher erfolgt diese Umwandlung in der Wärme. Es wurden 3 g Lacton mit 20 g Wasser übergossen und am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt. Das Oel löste sich langsam auf und ich erhielt eine gelbe, durch Harzpartikelchen getrübte Flüssigkeit, aus der nach 5 stündigem Erhitzen kein Lacton mehr abgeschieden werden konnte. Nach dem Eindampfen der sauren Lösung blieb ein gelber Syrup zurück, der im Exsiccator nach einiger Zeit völlig erstarrte. Die Krystalle schmolzen bei 31,5 bis 33° und hatten alle Eigenschaften der Lävulinsäure. Das Gewicht derselben betrug 3,1 g.

Diese Umwandlung erfolgt unter Aufnahme von Wasser quantitativ im Sinn der Gleichung :

$$C_5H_6O_2 + H_2O = C_5H_8O_3.$$

Verhalten des β-Angelicalactons gegen Wasser.

Mit Wasser mischt sich das Lacton in allen Verhältnissen zu einer klaren, neutral reagirenden Flüssigkeit, die auch nach tagelangem Stehen blaues Lackmuspapier nicht verändert.

Auch gegen siedendes Wasser ist das Lacton viel beständiger wie die α-Verbindung, denn es enthielt, wie ein Vorversuch zeigte, eine Lösung von 2 g Lacton in 25 g Wasser nach 5 tägigem Kochen am Rückflufskühler noch grofse Mengen unveränderter Substanz neben wenig Säure.

Zur näheren Untersuchung dieses Verhaltens wurden 2 g Lacton in 25 g Wasser gelöst und 4 Stunden am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt. Der nach dem Erkalten mit kohlensaurem Calcium neutralisirten Flüssigkeit wurde mittelst Aether das unveränderte Lacton möglichst vollständig entzogen und letzteres nach dem Abdunsten des Lösungsmittels mit 25 g Wasser 8 Stunden in gleicher Weise erhitzt.

Das beim ersten Versuch gewonnene Calciumsalz wog nach dem Trocknen bei 110° bis zum constanten Gewicht 0,05 g, das beim zweiten Versuch erhaltene 0,11 g.

Die aus dem Calciumsalz freigemachte Säure schmolz bei 31 bis 32°, war demnach Lävulinsäure; das durch Ausschütteln mit Aether wieder gewonnene Lacton siedete unter 25 mm Druck bei 81 bis 83°.

Man ersieht aus den beiden Experimenten, dafs die Säurebildung sehr langsam aber gleichmäfsig von statten geht und ein Gleichgewichtszustand zwischen Säure und Lacton nicht eintritt.

Verhalten des α-Angelicalactons gegen Brom; Dibromvalerolacton.

Brom wirkt selbst in verdünnter Lösung bei 0° noch so heftig auf das Lacton ein, dafs es vortheilhaft ist, die Operation wenigstens im Anfang in einer Kältemischung vorzunehmen.

In einem mit doppelt durchbohrtem Kork versehenen Reagensglas, in das ein Tropftrichter und eine Chlorcalciumröhre einmündeten, wurden 5,7 g Lacton mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt und hierzu eine Lösung von 9,3 g Brom — auf 1 Mol. Lacton 2 At. Brom — im doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff einfliefsen gelassen. Die Farbe des Broms verschwindet sofort und das bei der niederen Temperatur auskrystallisirte Lacton löst sich allmählich auf; erst gegen Schlufs wird die Einwirkung etwas

angsamer, doch läfst sich das Ende der Reaction an der bleibenden rothen Farbe leicht erkennen, die genau dann auf-ritt, sobald auf 1 Mol. Lacton 2 At. Brom verbraucht sind. Wenn man mit völlig wasserfreien Materialien arbeitet, so ritt keine Spur Bromwasserstoffsäure auf, aber schon öfteres Oeffnen des Glases genügt, um die Bildung derselben zu veranlassen.

Die gegen das Ende der Reaction ausgeschiedenen Krystalle vermehren sich beim Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Vacuum erheblich und es bleibt eine in braune Mutterlauge eingebettete Krystallmasse zurück, die mit etwas Vorsicht aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden kann. Eine Brombestimmung der zwischen Filtrirpapier bei niederer Temperatur abgepreſsten Krystalle gab Zahlen, die für ein Bromadditionsproduct $C_5H_6O_2 . Br_2$ passen.

0,1724 g gaben 0,2466 AgBr und 0,0021 Ag, entspr. 0,10645 Br.

	Berechnet für $C_5H_6O_2Br_2$	Gefunden
Br	62,01	61,75.

Diese mit dem Namen Dibromvalerolacton bezeichnete Verbindung krystallisirt in dicken weifsen, äufserst hygroskopischen Nadeln, welche bei 78 bis 81° schmelzen; die äufserordentliche Zersetzbarkeit der Verbindung an feuchter Luft erschwert die genaue Schmelzpunktsbestimmung sehr und es ist deshalb möglich, dafs unter besonders günstigen Umständen der Schmelzpunkt noch etwas höher gefunden werden kann. Bei Abschlufs jeglicher Feuchtigkeit läfst sich das gebromte Lacton unverändert aufbewahren, an der Luft jedoch stöfst es dicke Nebel von Bromwasserstoffsäure aus und zerflieſst unter Wasseraufnahme (aus der Luft) zu einem farblosen, in Wasser leicht löslichen Oel. Aus der wässerigen Lösung, welche viel freie Bromwasserstoffsäure enthält, kry-

stallisirt im Exsiccator in büschelförmig gruppirten Nadeln eine neue Säure, die Monobromlävulinsäure *).

*) Ich sehe mich genöthigt, hier die Beschreibung einiger Versuche einzuschalten, die gleich beim Beginn dieser Untersuchung in der Absicht ausgeführt wurden, auf irgend eine Weise zu einem gut charakterisirten und leicht zugänglichen Derivat der Lävulinsäure zu gelangen, welches die Erkennung kleiner Mengen der letzteren erleichtern sollte. In der That erreichte ich das Gewünschte, als ich Brom auf Lävulinsäure einwirken liefs; hierbei entsteht fast quantitativ eine Dibromlävulinsäure neben sehr wenig Tribromlävulinsäure. Zur Darstellung dieser Säure verfährt man folgendermafsen :

In eine Lösung von 1 Th. Säure in 3 Th. Chloroform läfst man 3 Th. Brom, mit 1 Th. Chloroform verdünnt, langsam einfliefsen. Die ersten Tropfen Brom werden oft erst nach 1 Stunde entfärbt; hat die Einwirkung einmal begonnen, so verläuft sie unter stürmischer Bromwasserstoffentwicklung bei 0° sehr schnell und gleichmäfsig. Bei Eintritt der rothen Farbe sind auf 1 Mol Säure gerade 4 At. Brom verbraucht. Läfst man das Chloroform im Vacuum verdampfen, so bleibt eine weifse Krystallmasse zurück, die aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn in langen dünnen Nadeln krystallisirt, deren Reinheit durch die Analyse nachgewiesen wurde.

0,2360 g gaben 0,1877 CO_2 und 0,0510 H_2O.
0,2674 g „ 0,3347 AgBr und 0,0195 Ag.

	Berechnet für $C_5H_6O_3Br_2$	Gefunden
Br	58,39	58,63
C	21,89	21,69
H	2,18	2,37.

Nach öfterem Umkrystallisiren schmilzt die Säure bei 114 bis 115°, nachdem sie kurz vorher weich geworden ist; sie erstarrt zwischen 92 und 96°. In Aether und Alkohol ist sie leicht löslich, schwer in Ligroïn und in kaltem Wasser.

In den letzten Mutterlaugen befindet sich eine neue, niedriger schmelzende Säure, deren Menge um so gröfser ist, je höher die Temperatur bei der Bromirung gestiegen war. Diese Säure, welche stets innerhalb 70 bis 80° schmolz, konnte durch Umkrystallisiren von der Dibromlävulinsäure nicht getrennt werden. Da der Bromgehalt des Gemenges auf die Anwesenheit einer höher substituirten Säure hinwies, so habe ich die unter 100° schmelzenden Theile in einem Kölbchen, an dem ein Kühlrohr angeschmolzen war, in Chloroformlösung mit Brom im Wasserbad

Zur Darstellung dieser Säure wird der gesammte Rückstand, der nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs

---

erwärmt. Nachdem die Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, wurde das Lösungsmittel verdunstet, worauf die zurückgebliebenen Krystalle abgepreſst und aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroïn umkrystallisirt wurden. Nach der Analyse ist diese Säure Tribromlävulinsäure.

0,2331 g gaben 0,1449 CO_2 und 0,0307 H_2O.

0,1583 g „ 0,2518 AgBr.

	Berechnet für $C_5H_5O_3Br_3$	Gefunden
C	16,99	16,94
H	1,41	1,45
Br	67,98	67,69.

Die Säure ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln viel leichter löslich wie die Dibromlävulinsäure und krystallisirt daraus in dicken weiſsen Prismen, die bei 81,5 bis 82° schmelzen, um bei gewöhnlicher Temperatur erst nach Stunden wieder zu erstarren. Wie das erwähnte Gemenge so geht natürlich auch die reine Dibromlävulinsäure mit Brom in dieselbe Tribromlävulinsäure über, welche in eine noch höher substituirte, von mir bis jetzt nicht völlig rein dargestellte Säure übergeführt werden kann.

Die beiden Säuren haben das Gemeinsame, daſs sie sich in Ammoniak und den kohlensauren Alkalien unter völliger Zersetzung auflösen; sämmtliches Brom ist sofort als Bromammonium resp. Brommetall vorhanden und kann dann mittelst salpetersauren Silbers nach dem Ansäuern quantitativ bestimmt werden. Dabei entsteht eine Verbindung, die ammoniakalische Silberlösung, welche mit etwas Natronlauge versetzt ist, unter Spiegelbildung reducirt. Auch beim Kochen der wässerigen Lösung findet eine Zersetzung statt, die sich durch Auftreten freier Bromwasserstoffsäure und das Entstehen eines Körpers äuſsert, der die Nasenschleimhäute in furchtbarer Weise angreift und dessen Geruch lebhaft an den des Acroleïns erinnert.

Das Studium dieser Zersetzungsproducte war schon längst in Angriff genommen, als die Abhandlung von Hell und Kehrer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1981) erschien, welche mir mit der Beschreibung der Dibromlävulinsäure zuvorkamen. Ich habe bisher mit der Publication zurückgehalten, weil eine einfache Beschreibung der Säuren mir zu unwesentlich erschien, und hätte auch diese Note weggelassen, wenn diese Säuren nicht mit der später erwähnten Monobromlävulinsäure in engster Beziehung ständen.

bleibt, mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt, wobei sich das Oel unter Wärmeentwicklung auflöst. Mittelst Aether wird dieser Lösung die Säure leicht entzogen, welche nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels alsbald krystallinisch erstarrt und durch Umkrystallisiren aus heifsem Schwefelkohlenstoff in weifsen Nadeln erhalten wird.

0,2030 g der über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben 0,2291 CO_2, entspr. 0,06248 C, und 0,0616 H_2O, entspr. 0,00684 H.

0,2070 g gaben 0,1810 AgBr und 0,0101 Ag.

	Berechnet für $C_5H_7O_3Br$	Gefunden
C	30,76	30,78
H	3,58	3,37
Br	41,02	40,83.

Diese Säure, welche nach der Gleichung :

$$C_5H_6O_2Br_2 + H_2O = C_5H_7O_3Br + BrH$$

entstanden ist, wird in der Capillare bei 58° weich, schmilzt bei 59° und erstarrt erst nach längerer Zeit wieder. Von Wasser, Alkohol und Aether wird sie leicht aufgenommen, etwas schwieriger von kaltem Schwefelkohlenstoff.

Beim Kochen der wässerigen Lösung tritt Bromwasserstoffsäure aus dem Molecul heraus, doch macht sich jener bei der Di- und Tribromlävulinsäure beobachtete stechende Geruch nicht bemerkbar. Rascher und quantitativ erfolgt die Herausnahme des Broms beim Uebergiefsen der Säure mit Ammoniak oder einer Lösung von kohlensaurem Alkali, und auch hier entsteht eine Verbindung, die ammoniakalische alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung reducirt.

Diese Eigenschaften, welche sich bei der Dibromlävulinsäure wiederfinden, liefsen auch enge Beziehungen zwischen beiden Säuren vermuthen, und ich habe deshalb versucht, solche experimentell nachzuweisen. Durch Einwirkung von Brom auf Monobromlävulinsäure entsteht in der That glatt

die beschriebene Dibromlävulinsäure vom Schmelzpunkt 114 bis 115°.

Zu einer Lösung von 4 g Monobromlävulinsäure in Chloroform wurden 3,5 g Brom — auf 1 Mol. Säure 2 At. Brom — ebenfalls mit Chloroform verdünnt, einfliefsen gelassen. Die ersten einfallenden Tropfen ertheilen der Lösung eine rothe Farbe, die bei 0° erst nach einiger Zeit verschwindet. Sobald das Brom einmal eingewirkt hat, erfolgt die weitere Umsetzung ziemlich rasch unter Bromwasserstoffentwicklung. Das Ende der Reaction läfst sich an der bleibenden rothen Farbe erkennen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt die Dibromlävulinsäure in berechneter Menge als weifse Krystallmasse zurück, die aus Chloroform einmal umkrystallisirt, bei 113 bis 114° schmilzt. Eine Brombestimmung hatte folgendes Resultat :

0,1693 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanzen gaben 0,2195 AgBr und 0,0072 Ag.

	Berechnet für $C_5H_6O_3Br_2$	Gefunden
Br	58,39	58,29.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs das α-Angelicalacton als ungesättigte Verbindung aufzufassen ist.

Verhalten des β-Angelicalactons gegen Brom.

Diese Versuche, welche noch nicht ganz abgeschlossen sind, wurden genau in der Weise ausgeführt, wie ich es im vorhergehenden Abschnitt beim α-Angelicalacton angegeben habe. Da die Einwirkung des Broms ohne Wärmeentbindung nur langsam von statten geht, so wurden die Agentien — 1 Mol. Lacton auf 2 At. Brom — mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken gelassen. Die rothe Farbe des Broms verschwindet bald und es wurde der Versuch unterbrochen, als die letzten Tropfen des Broms

nach 20 bis 25 Minuten nicht mehr entfärbt worden waren. Es machte sich nur eine geringe Menge Bromwasserstoffsäure beim Oeffnen des Gläschens bemerkbar. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs im Vacuum blieb ein gelb gefärbter dicker Syrup zurück, der bei —17° nicht erstarrte und nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden konnte; ich halte denselben für ein Dibromadditionsproduct des Lactons. Er verhält sich gegen Wasser genau wie das kurz vorher beschriebene Dibromvalerolacton, raucht an der Luft und erwärmt sich stark, wenn man ihn mit Wasser tüchtig durchschüttelt; dabei setzt sich am Boden ein dickes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Oel ab, das trotz aller Hülfsmittel nicht krystallisiren wollte. Mittelst kalten Wassers wurde dasselbe bis auf einen kleinen harzigen Rückstand in Lösung gebracht und daraus mit Aether wiedergewonnen.

Die letzten Aetherauszüge erstarrten beim Abdestilliren des Lösungsmittels alsbald zu concentrisch gruppirten feinen Nädelchen, welche, abgepreſst und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bei 108 bis 109° schmolzen. Zu einer Analyse reichte die Menge nicht aus, ich konnte nur constatiren, dafs eine bromhaltige Säure vorlag.

Die ersten Aetherauszüge lieferten ein hellgelbes Oel, welches nach längerem Stehen im Exsiccator eine spärliche Krystallisation zeigte und nur zum Theil in kohlensaurem Natrium löslich war. Die ausgeschiedenen Krystalle besafsen den Schmelzpunkt 59° und auch die übrigen Eigenschaften der Monobromlävulinsäure; angesichts dieser Thatsache glaube ich nochmals erwähnen zu müssen, dafs das β-Angelicalacton in chemisch reinem Zustand zur Verwendung kam.

So unvollständig diese Mittheilungen auch sind, so führen sie doch zu dem bemerkenswerthen Resultat, dafs auch das β-Angelicalacton 2 At. Brom zu addiren vermag.

Verhalten des α-Angelicalactons gegen Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

In einem Probircylinder mit doppelt durchbohrtem Kork, durch den eine Zuleitungsröhre für das Salzsäuregas und eine Chlorcalciumröhre eingesteckt waren, wurden 3,1 g Lacton auf 0° abgekühlt. Das eingeleitete Salzsäuregas wurde lebhaft absorbirt und das Lacton schmolz langsam zu einer anfänglich gelben, später rothbraunen Flüssigkeit, deren Volumen beträchtlich zugenommen hatte. Nach völliger Sättigung wurde das überschüssige Gas durch einen raschen Kohlensäurestrom entfernt und es blieb eine rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei — 17° nicht erstarrte. Die Gewichtszunahme betrug 1,1 g; für ein Additionsproduct $C_5H_5O_2.HCl$ berechnet sich dieselbe zu 1,15 g.

Bestimmungen des Chlors in dem Product wurden mit folgendem Resultat ausgeführt :

I. 0,1843 g gaben 0,1835 AgCl.

II. 0,1114 g „ 0,1059 Ag und 0,0028 Ag.

	Berechnet für $C_5H_6O_2.HCl$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	26,39	24,63	24,42.

Dafs diese Zahlen mit den für ein einfaches Additionsproduct berechneten nicht gut übereinstimmen, ist bei einer Verbindung, die weder durch Krystallisation noch durch Destillation gereinigt werden kann, leicht erklärlich. Immerhin gestattet die Analyse im Verein mit der gefundenen Gewichtszunahme den Schlufs, dafs hier eine Anlagerung von Salzsäure im Sinn der Gleichung :

$$C_5H_6O_2 + HCl = C_5H_7O_2Cl$$

stattgefunden hat.

In seinem Verhalten gegen Wasser zeigt dies Monochlorvalerolacton völlige Analogie mit dem Dibromvalerolacton.

Aus der Luft nimmt es sofort Wasser auf und giebt Salzsäure ab, in Wasser löst es sich unter heftiger, von Wärmeentwicklung begleiteter Reaction zu einer gelben Flüssigkeit, die sämmtliches Chlor als freie Salzsäure enthält und nach dem Eindunsten einen gelben Syrup hinterläfst, der langsam erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 32 bis 33° und haben alle Eigenschaften der Lävulinsäure.

Die Umsetzung des Monochlorvalerolactons in Lävulinsäure erfolgt quantitativ nach der Gleichung :

$$C_5H_6O_2 . HCl + H_2O = C_5H_8O_3 + HCl.$$

Im Vacuum siedet die Verbindung unter theilweiser Zersetzung bei 80 bis 82° (10 mm Druck). Versucht man dieselbe bei Atmosphärendruck zu destilliren, so entweichen Ströme von Salzsäuregas und es geht von 160 bis 215° eine gelb gefärbte Flüssigkeit über, während im Kölbchen ein beträchtlicher brauner Rückstand bleibt. Das Destillat giebt mit Wasser unter Wärmeentbindung eine klare Lösung, aus der kohlensaures Kalium ein Oel abscheidet, dessen Eigenschaften mich auf die Anwesenheit von β-Angelicalacton schliefsen liefsen.

Um die Bildung desselben sicher nachzuweisen, wurden 5 g α-Angelicalacton bei möglichstem Abschlufs von Feuchtigkeit in einem Destillirkölbchen mit Salzsäuregas gesättigt und bei einem Druck von 30 bis 36 cm sehr langsam überdestillirt, wobei die Temperatur des Schwefelsäurebades auf 160° erhalten wurde. Nachdem ungefähr $^2/_3$ der Substanz unter lebhafter Salzsäureentwicklung übergegangen waren, wurde der Rest im Vacuum abdestillirt.

Das Destillat, welches neben der erwähnten neutralen Verbindung noch viel Monochlorvalerolacton enthielt, wurde nur zur weiteren Zersetzung desselben in gleicher Weise noch zweimal destillirt und so schliefslich eine Flüssigkeit erhalten, die sich mit Wasser nur noch schwach erwärmte

und mit kohlensaurem Kalium eine reichliche ölige Abscheidung gab.

Nach mehrstündigem Kochen des gesammten Products mit Wasser am Rückflufskühler wurde die saure Lösung neutralisirt und mittelst Aether ausgeschüttelt. Durch Verdunsten des Aethers erhielt ich ein neutrales, in Wasser leicht lösliches Oel, das unter einem Druck von 30 mm bei 83 bis 85° überdestillirte und alle Eigenschaften des β-Angelicalactons besafs.

Dementsprechend war auch das Ergebnifs der Analyse :

0,1758 g gaben 0,3930 CO_2, entspr. 0,1072 C und 0,1012 H_2O, entspr. 0,01125 H.

	Berechnet für $C_5H_6O_2$	Gefunden
C	61,22	60,97
H	6,12	6,39.

Auf diese Weise gelang es, aus 5 g α-Angelicalacton 3 g der isomeren höher siedenden Verbindung zu erhalten.

Die Reaction findet Ausdruck in der Gleichung :

$$C_5H_6O_2 . HCl = C_5H_6O_2 + HCl.$$

Obwohl durch diese Bildungsweise des β-Angelicalactons sehr wahrscheinlich geworden war, dafs das mit dem Namen Monochlorvalerolacton belegte Additionsproduct ein gesättigtes, chlorsubstituirtes Lacton sei, so suchte ich doch für diese Ansicht einen weiteren Stützpunkt in dem Verhalten der Verbindung gegen Brom zu finden.

Brom wirkt auf eine Lösung von Monochlorvalerolacton in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff unter sofort auftretender Bromwasserstoffentwicklung leicht ein und die Reaction, welche sich nach einiger Zeit sehr verlangsamt, ist beendet, sobald auf 1 Mol. Lacton nahezu 2 Mol. Brom verbraucht sind. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vacuum resultirte ein dickes gelbes Oel, das bei — 17° nicht erstarrte, an der Luft stark rauchte und sich gegen Wasser genau verhielt wie

das Monochlorvalerolacton. Beim Schütteln mit Wasser machte sich starke Erwärmung bemerkbar und es fiel ein schweres Oel zu Boden, das bald krystallinisch erstarrte. Diese Krystalle waren ein Gemenge von *sehr viel* Dibromlävulinsäure (Schmelzpunkt 113 bis 114°; gef. Br = 58,7 pC., ber. Br = 58,39 pC.) und *wenig* Monobromlävulinsäure (Schmelzpunkt 58 bis 59°), welche durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht getrennt werden konnten

Das Monochlorvalerolacton vermag also mit Brom kein Additionsproduct, wohl aber ein Substitutionsproduct, das Monochlordibromvalerolacton zu bilden, welches Wasser in Salzsäure und Dibromlävulinsäure zersetzt.

Für diese Reactionen lassen sich folgende Gleichungen aufstellen :

$$C_5H_6O_2 . HCl + 4Br = C_5H_4O_2 . HCl . Br_2 + 2BrH$$

$$C_5H_4O_2 . HCl . Br_2 + H_2O = C_5H_6O_3Br_2 + HCl.$$

Bei den oben beschriebenen Versuchen wurde das α-Angelicalacton in zwei von einander getrennten Operationen in Lävulinsäure übergeführt; dasselbe Endproduct wird erhalten, wenn man das Lacton mit concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure übergiefst. Beide Säuren lösen das krystallisirte Lacton zu einer rothen Flüssigkeit unter so heftiger Einwirkung, dafs in Folge der hohen Temperatur ein Theil der Säure gasförmig entweicht. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung scheidet kohlensaures Kalium kein Lacton mehr ab, dagegen enthält die Flüssigkeit die berechnete Menge Lävulinsäure.

Auch hier bildet sich zuerst das Monochlorvalerolacton, das sich mit Wasser sofort in Salzsäure und Lävulinsäure umsetzt, und man kann, wie das Experiment zeigt, mit sehr wenig Salzsäure eine gröfsere Menge Lacton in Lävulinsäure überführen, wenn das hierzu nöthige Wasser vorhanden ist.

Einwirkung von Salzsäure auf β-Angelicalacton.

In 2 g Lacton wurde längere Zeit trockenes Salzsäuregas eingeleitet, obgleich dasselbe von allem Anfang an nicht absorbirt wurde; auch hatte das Lacton keine Gewichtszunahme erfahren. Das Product löste sich in Wasser ohne jede Wärmeentbindung klar auf und konnte aus der Lösung mit kohlensaurem Kalium vollständig abgeschieden werden. Das neutrale Oel, welches aus der alkalischen Lösung mit Aether vollständig ausgeschüttelt wurde, siedete nach zweimaliger Destillation unter 25 mm Druck vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 82,5 bis 84°, war also unverändertes β-Angelicalacton gewesen, dessen Eigenschaften es auch hatte.

Der wässerigen Lösung konnte nach dem Ansäuern mittelst Aether nur sehr wenig Oel entzogen werden, das bald erstarrte; die Krystalle schmolzen bei 32 bis 33°, waren also Lävulinsäure; ihre Menge betrug ungefähr 0,05 g.

Diese Spur zurückgebildeter Säure verdankt jedoch wahrscheinlich der Einwirkung der alkalischen Lösung auf das Lacton ihre Entstehung.

Wie Salzsäuregas verhält sich auch concentrirte Salzsäure gegen das Lacton. Es löst sich in dieser Säure ohne Wärmeentwicklung mit rother Farbe auf und wird mit kohlensaurem Kalium wieder abgeschieden.

Verhalten des α-Angelicalactons gegen Wasserstoff.

Nachdem das Lacton als ungesättigte Verbindung erkannt war, lag es nahe zu versuchen, ob man nicht durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen zu einem gesättigten Lacton gelangen könne. Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Lacton sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung sich zersetzt, sind die Hülfsmittel aufserordentlich beschränkt. 50 procentige Essigsäure und Eisenpulver schienen mir die geeignetsten

Materialien zu sein, doch gelangte ich nicht zu dem gewünschten Resultat.

4 g Lacton wurden in 40 g 50 procentiger Essigsäure gelöst und hierzu in kleinen Portionen Eisenpulver gegeben. Die Wasserstoffentwicklung begann sofort und wurde durch jeweiligen Zusatz von Säure gleichmäfsig erhalten. Nach 12 Tagen wurde mit kohlensaurem Natrium die Essigsäure abgestumpft, filtrirt und die Lösung sofort öfters mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliefs nach dem Abdestilliren ungefähr 2 g einer Flüssigkeit, welche von 160 bis 175° überdestillirte und nur unverändertes Lacton war. Ein zweiter etwas abgeänderter Versuch hatte denselben Erfolg; hier wurde nach achttägiger Einwirkung die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und nach der Filtration zwei Stunden am Rückflufskühler gekocht. Dann wurde die Flüssigkeit stark eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert, einige Minuten am Rückflufskühler gekocht. Dieser mit kohlensaurem Kalium schwach alkalisch gemachten Lösung konnte mit Aether aufser Spuren gelben Harzes nichts entzogen werden.

Die Versuche drängen zur Annahme, dafs das Lacton nicht befähigt ist unter den gegebenen Bedingungen Wasserstoff zu addiren.

Es erübrigt noch mit wenigen Worten einiger Nebenproducte zu gedenken, die in sehr untergeordneten Mengen bei der Destillation von Lävulinsäure entstehen. In dem Destillat befinden sich neben Lävulinsäure zwei mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Säuren, welche nach Entfernung des Lactons aus der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasser abdestillirt wurden. Das aus dem Calciumsalz derselben mit Silberlösung gewonnene Silbersalz gestattete eine Trennung der beiden Säuren. Das in

Wasser schwer lösliche, in glänzenden, biegsamen Nadeln krystallisirende Salz ist essigsaures Silber, das leichter lösliche ist das Salz einer wegen Mangel an Material nicht näher untersuchten, in Wasser schwer löslichen gut krystallisirten Säure. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wurde das essigsaure Silber, das zuerst auskrystallisirt, rein erhalten, wie folgende Bestimmung zeigt :

0,1480 g des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes hinterliefsen nach dem Glühen 0,0955 Ag.

	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$	Gefunden
Ag	64,66	64,52.

Die aus dem Salz freigemachte Säure wurde auch an ihrem Geruch als Essigsäure erkannt. Beim erstmaligen Umkrystallisiren des Salzes wurde ein Theil unter Gasentwicklung und Abscheidung von Silber zersetzt, gerade als wenn etwas ameisensaures Silber beigemengt gewesen wäre.

Unterwirft man die theerigen Destillationsrückstände der trockenen Destillation, so erhält man ein braunes Oel, das hauptsächlich ein Gemenge von drei Verbindungen vorstellt; zwei derselben sind mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und laden zur näheren Untersuchung nicht ein, die dritte bleibt im Kolben zurück und kann durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in schönen weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 208° erhalten werden. Eine Analyse gab folgende Werthe :

0,1281 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,3156 CO_2, entsprechend 0,0860 C und 0,0654 H_2O, entsprechend 0,00726 H.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$	Gefunden
C	67,19	67,41
H	5,66	5,58.

Wenn diesem Product, das ich seiner Löslichkeit in kohlensauren Alkalien wegen für eine Säure halte, wirklich die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ zukommt, so könnte es durch Austritt von 3 Mol. Wasser aus 2 Mol. Lävulinsäure entstanden sein.

Schlufsbetrachtungen.

Die im Vorstehenden beschriebenen metameren Verbindungen von der Formel $C_5H_6O_2$ zeigen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften grofse Uebereinstimmung und gehören, wie bereits erwähnt, der von Fittig entdeckten Klasse der Lactone an. Wie diese werden sie aus ihren wässerigen Lösungen mittelst kohlensaurem Kalium unverändert abgeschieden und geben mit Barytwasser die Baryumsalze zweier Oxysäuren, welche sich in diesem Fall in die isomere Ketonsäure, die Lävulinsäure, umlagern. Das Verhalten des α-Angelicalactons gegen Wasser weicht nun allerdings von dem, was bis jetzt über die Lactone bekannt geworden, etwas ab; allein schon aus meinen früheren Mittheilungen über das δ-Caprolacton geht hervor, dafs die gröfsere oder geringere Beständigkeit der Lactone gegen Wasser im Allgemeinen kein einheitliches Moment zur Charakterisirung desselben ist. Dies zeigen auch die jüngst veröffentlichten Untersuchungen von Fittig *), denen zufolge selbst einige γ-Lactone beim Kochen mit Wasser theilweise in die Oxysäuren übergehen.

Als besonders charakteristisch für die ganze Klasse erscheint mir das völlig gleichartige Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak; die ersten diesbezüglichen Untersuchungen verdanken wir wieder Fittig, der an einigen Repräsentanten zeigte, dafs dieselben mit Ammoniak nicht, wie eigentlich zu erwarten war, die Ammoniumsalze der Oxysäuren liefern, sondern dafs durch einfache Addition von 1 Mol. des Lactons mit 1 Mol. Ammoniak Körper entstehen, welche sich leicht wieder in ihre Componenten zerlegen lassen. Ganz ähnlich verhält sich nun das α-Angelicalacton, und es

*) Diese Annalen **226**, 322.

herrscht wohl kein Zweifel, dafs die beiden neutralen Verbindungen als Lactone aufgefafst werden müssen.

Sucht man sich nun ein Bild von ihrer Entstehungsweise und Constitution zu machen, so liegt es wohl am nächsten, dieselben von Oxysäuren abzuleiten, aus denen die Lactone durch Abspaltung von Wasser in bekannter Weise entstehen.

Aus der Lävulinsäure, welche nach Conrad's Versuchen mit der synthetisch dargestellten β-Acetopropionsäure :

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$$

identisch ist, kann man sich durch Wanderung eines Wasserstoffatoms nach der benachbarten Carboxylgruppe zwei ungesättigte Oxysäuren entstanden denken, je nachdem ein Wasserstoffatom der Methylen- oder der Methylgruppe an dieser gedachten Wanderung Theil nimmt, wie dies die beiden Formeln :

$$CH_2=C(OH)-CH_2-CH_2-COOH$$

und $$CH_3-C(OH)=CH-CH_2-COOH$$

ausdrücken mögen.

Dafs diese beiden Säuren, wie alle γ-Oxysäuren, in Wasser und die entsprechenden Lactone :

$$\begin{array}{l} CH_2=C-CH_2-CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O \text{———} CO \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3-C=CH-CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O \text{———} CO \end{array}$$

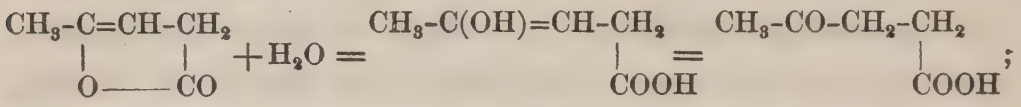
zerfallen würden, bedarf keiner weiteren Besprechung.

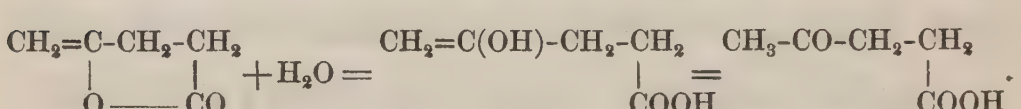
Die chemischen Eigenschaften der beiden Verbindungen finden nun in den entwickelten Formeln nicht nur eine befriedigende Erklärung, sondern sie weisen gerade, wie ich im Folgenden darlegen werde, auf solche Constitution hin.

Vor Allem schliefst die aus den Dampfdichtebestimmungen abgeleitete einfache Formel $C_5H_6O_2$ lactid- oder säureanhydridähnliche Verbindungen aus.

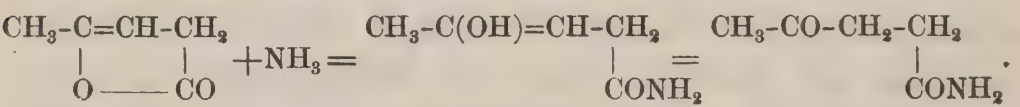
Der Bildung von Lävulinsäure beim Behandeln der Lactone mit Barytwasser geht nach Analogie mit den gesättigten Lactonen das Entstehen zweier isomeren ungesättigten Oxysäuren

voraus, die sich in dieselbe Ketonsäure umlagern. Mit Hülfe der oben entwickelten Formeln lassen sich diese Reactionen durch folgende Gleichungen ausdrücken :





α-Angelicalacton vereinigt sich mit Ammoniak zu Lävulinsäureamid; auch hier läfst sich eine intermediäre Bildung des Amids der ungesättigten Oxysäure annehmen, wie folgendes Schema veranschaulicht :



Die gesättigten Lactone vermögen, wie bereits erwähnt, sich mit Ammoniak in gleicher Weise zu verbinden, und Fittig *) hat es bis jetzt unentschieden gelassen, ob die so entstehenden Körper als Amidosäuren oder Säureamide aufzufassen seien. Durch die Ueberführung des α-Angelicalactons in das Amid der Lävulinsäure ist, wenn auch nicht bewiesen, so doch sehr wahrscheinlich gemacht, dafs auch die aus den übrigen Lactonen mittelst Ammoniak erhältlichen Producte Säureamide sind. Die kürzlich bekannt gewordenen Versuche von Neugebauer **) über das Amid der γ-Oxyvaleriansäure scheinen diese Ansicht zu bestätigen.

Die in den obigen Gleichungen zum Ausdruck gebrachten intramolecularen Umlagerungen erfolgen im Sinn der genugsam bekannten Erlenmeyer'schen Regel, die, ursprünglich an ungesättigten Alkoholen abgeleitet, auch für ungesättigte Oxysäuren Gültigkeit zu haben scheint.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 201.

) Diese Annalen **227, 97.

Ich legte Werth darauf, die Lävulinsäure mittelst ihres charakteristischen Silbersalzes zu erkennen, bevor die Säure in Freiheit gesetzt war, weil, soviel mir bekannt ist, bis jetzt kein Fall einer solchen Umlagerung eines Salzes constatirt wurde und weil Plöchl *) die Richtigkeit des Erlenmeyer'schen Satzes nur bedingt gelten lassen will. Plöchl sucht die Isomerieverhältnisse der von ihm untersuchten Säuren durch die Annahme zu erklären, dafs die Salze oder Ester der Oxyzimmtsäuren beständig, die freien Säuren aber der Umlagerung fähig seien. Wie dem nun auch sei, so ist jedenfalls durch diese Untersuchung sehr wahrscheinlich gemacht, dafs auch Salze oder Amide der ungesättigten Oxysäuren der Regel von Erlenmeyer folgen.

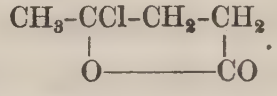
Gegen Wasser verhalten sich die beiden Verbindungen wie die bestuntersuchten gesättigten Lactone; gleich diesen gehen sie, die eine sehr schnell, die andere langsam in die entsprechenden Oxysäuren über, die sich dann sofort in Lävulinsäure umlagern. Hierdurch wird ein Gleichgewichtszustand zwischen Oxysäure und Lacton, wie man ihn bei den übrigen Lactonen beobachtet, verhindert, und das Lacton kann deswegen vollständig in Säure übergehen.

Das α-Angelicalacton vermag als ungesättigte Verbindung sowohl 2 At. Brom als auch 1 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure zu addiren. Diese Additionsproducte enthalten je ein Halogenatom, das bei Gegenwart von Wasser sofort durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, wobei unter Sprengung des Lactonringes Monobromlävulinsäure resp. Lävulinsäure entsteht. Aus dem gleichen Verhalten gegen Wasser und der Bildung dieser beiden Säuren kann geschlossen werden, dafs die in Rede stehenden Halogenatome im Molecul relativ denselben Platz einnehmen.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2815.

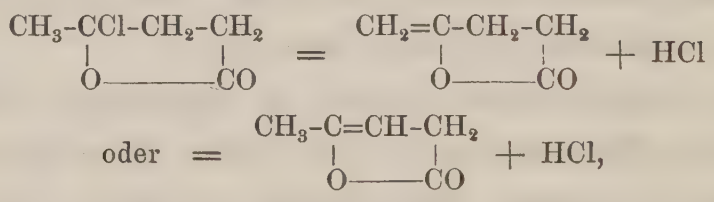
Dieser leicht erfolgende Austausch wird aber vorzugsweise bei Verbindungen beobachtet, in denen sich ein Halogenatom gleichzeitig mit einem Sauerstoffatom an ein und demselben Kohlenstoffatom befinden, wie dies bei den Säurechloriden, α-Bromiden u. s. w. der Fall ist.

Aehnliche Verhältnisse müssen auch bei den Additionsproducten zur Erklärung ihres chemischen Verhaltens angenommen werden, und man gelangt so entsprechend der früher entwickelten Auffassung für das Monochlorvalerolacton zur Formel *) :



Wird nun das Chloratom durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so entsteht ein unbeständiges Oxylacton, das sich in Lävulinsäure umsetzt :

Ebenso einfach läfst sich die Bildung des β-Angelicalactons durch Austritt von 1 Mol. Salzsäure aus dem Monochlorvalerolacton formuliren :



je nachdem sich ein Wasserstoffatom des Methyls oder des Methylens betheiligt.

Auch bei dem Dibromvalerolacton, welches mit Wasser in ein Substitutionsproduct der Lävulinsäure übergeht, befindet

*) Nach Versuchen von Morris (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 202) verbindet sich das Phenylbutyrolacton mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff zu den betreffenden Halogenphenylbuttersäuren; dafs sich die Anlagerung von Salzsäure an α-Angelicalacton nicht in gleicher Weise vollzieht, folgt aus dem Verhalten des Monochlorvalerolactons bei der Destillation und gegen Brom

sich ein Bromatom an dem γ-Kohlenstoffatom, während das andere sowohl innerhalb als auch aufserhalb des Lactonringes sitzen kann. Man hat deshalb bis jetzt die Wahl zwischen den beiden Formeln :

Das β-Angelicalacton vermag sich nicht mehr mit Salzsäure, wohl aber mit Brom zu einem von dem Dibromvalerolacton verschiedenen Körper zu vereinigen; es scheinen demnach zwischen den beiden Lactonen keine Isomerien zu bestehen, welche wir durch unsere Formeln nicht mehr ausdrücken können und es wird wahrscheinlich gelingen, die verschiedenen Eigenschaften durch die Annahme einer ungleichartigen Lage der doppelten Bindungen in den beiden Lactonen zu erklären, wie es die Formeln :

anzeigen.

Ich neige zur Ansicht, dafs die erstere Formel dem α-Angelicalacton zukommt, doch kann hierüber erst endgültig entschieden werden, wenn die Constitution der Monobromlävulinsäure bekannt ist.

Ich betrachte es deshalb als meine nächste Aufgabe, durch fortgesetztes Studium der Zersetzungsproducte der Mono- und Dibromlävulinsäure die Constitution dieser Säuren aufzuklären.

Sucht man in der Literatur nach ungesättigten Lactonen, so begegnet man — aufser dem wenig untersuchten Terelacton von Geifsler*) und dem Methylenphtalid**) nebst seinen Homologen — einer Anzahl von Verbindungen, die aus Keton-

---

*) Diese Annalen **208**, 48.

) Gabriel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 2521.

säuren durch Wasseraustritt entstanden sind und als Lactone aufgefafst werden können. Hierher gehört vor Allem eine neutrale Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_2$, welche Thorne*) bei der Destillation von α-Aethyllävulinsäure erhalten, aber nicht näher untersucht hat, ferner das Pulvinsäureanhydrid von Spiegel**), das Dilacton der Dibenzoylbernsteinsäure von Baeyer und Perkin***) und einige andere. Eine ähnliche Reaction wurde auch schon bei Estern zweibasischer Ketonsäuren beobachtet und von Fittig und Young†) an dem β-Aethylacetobernsteinsäureester zuerst näher untersucht. Derselbe wurde durch Destillation und darauf folgende Verseifung in eine einbasische Säure übergeführt, die zweifellos eine ungesättigte Lactonsäure ist; dasselbe Verhalten zeigt nach den Untersuchungen von Baeyer und Perkin ††) der Dibenzoylbernsteinsäureester beim Kochen mit Schwefelsäure.

Die erwähnten Beispiele bestätigen die zuerst von Fittig ausgesprochene Ansicht, dafs die Umwandlung der Ketonsäuren resp. ihrer Ester in Lactone eine allgemeine Reaction sei. Dieselbe findet ihre einfachste Erklärung in der Annahme, dafs unter geeigneten Bedingungen eine Umlagerung des Carbonyls in eine tertiäre Alkoholgruppe stattfinden kann. Ob diese Umlagerung, wie Hantzsch†††) meint, durch eine Aufnahme und darauf folgende Abspaltung von Wasser oder durch Wanderung eines Wasserstoffatoms nach dem benachbarten Carbonyl erfolgt, wie es die allgemeine Gleichung :

---

*) Journ. chem. Soc. 1881, 336.

) Diese Annalen **219, 1.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 59.

†) Diese Annalen **216**, 45.

††) a. a. O.

†††) Diese Annalen **222**, 43.

$$R{-}CO{-}CH_2R = R{-}C(OH){=}CHR$$

ausdrückt, ist natürlich nicht bekannt. Ich halte aber letztere Auffassung für einfacher und allgemeiner, weil sich die Umlagerung häufig unter Bedingungen vollziehen mufs, wo das Wasser nicht gut eine vermittelnde Rolle übernehmen kann. Solchen Wanderungen von Wasserstoffatomen begegnet man ja häufig und ich erinnere nur an die erste Phase der von Fittig aufgeklärten Perkin'schen Reaction, wo das Wasser gewifs ausgeschlossen ist und die Wanderung eines Wasserstoffatoms nach einem anderen Molecul die Condensation veranlafst.

Der Grund, weshalb bisher die Abspaltung von Wasser nur an γ-Ketonsäuren beobachtet wurde, ist, wie ich glaube, nur in der Unbeständigkeit der β-Ketonsäuren und dem Mangel an δ-Ketonsäuren zu suchen, denn der Benzoylessigester und der Acetessigester zersetzen sich verhältnifsmäfsig leicht in Alkohol und Dehydrobenzoylessigsäure resp. Dehydracetsäure. Die Bildungsweise letzterer Säure läfst sich aber, wenn man Haitinger's*) Ansicht über die Constitution derselben beipflichtet, sehr einfach erklären, wenn man sich den Acetessigester genau so umgelagert denkt, wie ich es für die Lävulinsäure angenommen habe.

Bedenkt man nun noch, dafs auch Ketonen**) Wasser in einer Weise entzogen werden kann, die eine Umlagerung in einem tertiären ungesättigten Alkohol voraussetzt, so scheint die Befähigung der Carbonyl enthaltenden Verbindungen, unter gewissen Bedingungen sich in Hydroxyl führende Körper umzuwandeln, eine ganz allgemeine Reaction zu sein. Die Wasser- resp. Alkoholabspaltung kann in den einzelnen Fällen in der verschiedensten Weise erfolgen, führt aber bei den γ-Ketonsäuren naturgemäfs zu Lactonen.

Strafsburg, im Mai 1885.

---

*) Wien. Monath. **6**, 103.

) Paal, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 2756.

Ueber Natriumorthovanadate und deren Analoge;

von *Harry Baker.*

(Eingelaufen den 2. Mai 1885.)

Mendelejeff spricht sich in seiner Abhandlung über das periodische System der Elemente dahin aus, dafs die wahren Analogen des Vanadiums einerseits Chrom und Titan, andererseits Niob und Tantal seien, und dafs es mit diesen eine gröfsere Aehnlichkeit besitze als mit Phosphor. Ebenso gelangt Rammelsberg*), nach Beschreibung einer grofsen Anzahl von Alkalivanadaten, zu dem Schlufs, dafs die Phosphate nicht direct mit den Vanadaten verglichen werden können, obgleich $R''_3P_2O_8$ und $R''_3V_2O_8$, sowie $R''_4P_2O_9$ und $R''_4V_2O_9$ isomorph sind (Mineralien der Apatitgruppe und Vanadinit und Mineralien der Liebethenitgruppe und Decloisit). Vor kurzem beschrieb Ditte**) die Darstellung einiger neuen Glieder der Apatit- und Wagneritgruppe, unter anderen auch die Verbindungen $3(Ca_3V_2O_8).CaBr_2$ und $Ca_3V_2O_8.CaBr_2$, die bezüglich ihrer Krystallform mit den entsprechenden Phosphor- und Arsenverbindungen die gröfste Aehnlichkeit zeigen. Ein ähnlicher Fall von Vertretbarkeit des Phosphors durch Vanadium wurde nachher noch bei einem bei der technischen Darstellung des Aetznatrons als Nebenproduct erhaltenen Natriumphosphat-Natriumfluorid beobachtet. Das sind die einzigen bis jetzt bekannten Fälle, dafs in krystallisirenden Verbindungen Phosphor oder Arsen ganz oder theilweise durch Vanadium vertreten ist.

*) Sitzungsberichte d. k. Akad. d. Wissensch., Berlin 1883.

) Compt. rend. **96, 575 bis 577.

Zu weiteren Vergleichen auf diesem Gebiet lassen sich mit Erfolg nur die dreibasischen Orthosalze verwenden; saure Orthosalze der Vanadinsäure sind, wie es scheint, nicht darstellbar, während andererseits die pyro- und metaarsensauren Salze nicht in krystallisirtem Zustand bekannt sind. Von den dreibasischen Orthophosphaten und Arsenaten sind nur das Natrium- und das Kaliumsalz in Wasser löslich; nur das erstere ist zu krystallographischen Vergleichen verwendbar, da das Kaliumsalz äufserst schwer in krystallinischer Form zu erhalten ist.

Während Trinatriumphosphat und -arsenat beide in hexagonalen Prismen mit 12 Mol. Krystallwasser krystallisiren, beschreibt Roscoe*) das entsprechende Vanadat als nadelförmige, 16 Mol. Wasser enthaltende Krystalle. Weitere eigene Versuche haben indefs ergeben, dafs auch ein Salz von gleicher Krystallform und gleichem Wassergehalt wie die oben erwähnten phosphor- und arsensauren Salze ohne Schwierigkeit gewonnen werden kann. Neben ihm existiren noch wasserärmere Formen desselben Salzes, aus denen zwei unter ähnlichen Bedingungen und in gleichen Formen auftreten wie die Arsenate und Phosphate mit gleichem Wassergehalt. Eine dem oben erwähnten Natriumfluorid-Natriumphosphat entsprechende Vanadinverbindung kann ebenfalls leicht erhalten werden.

I. *Natriumorthovanadat* $Na_3VO_4 . 12 H_2O$. — Dieses Salz läfst sich leicht gewinnen, indem man überschüssige Natronlauge zu einer Lösung von Natriumpyrovanadat zufügt, oder indem man Vanadinsäure mit kohlensaurem Natron glüht und das Product aus Wasser oder verdünnter Natronlauge umkrystallisirt. In letzterer ist das Salz erheblich schwerer als in reinem Wasser löslich.

---

*) Phil. Transact. 1870.

Das Salz krystallisirt in längeren oder kürzeren, oben durch die basische Endfläche begrenzten hexagonalen Prismen; zuweilen treten Spuren eines Rhomboëders hinzu; in optischer Hinsicht verhalten sich die Prismen wie hexagonale Krystalle.

Für die folgenden Analysen dienten ziemlich grofse Krystalle, aus denen die Mutterlauge durch Abpressen zwischen Filtrirpapier oder durch Waschen mit verdünntem Alkohol entfernt wurde. Die Analysen ergaben im Mittel :

Gefunden V_2O_5 22,89; Na_2O 24,47; H_2O 52,24.

Berechnet V_2O_5 22,81; Na_2O 23,25; H_2O 53,94.

Der geringe Mehrgehalt an Natrium (1,22 pC.) und der Mindergehalt an Wasser (1,66 pC.), den diese Analysen aufweisen, ist bedingt durch eine kleine Menge anhaftenden Aetznatrons. Um diese direct zu bestimmen, wurde die Lösung des Salzes mit Chlorbaryum gefällt und die Menge des freien Alkalis im Filtrat titrimetrisch bestimmt. In einem Fall, wo das Salz vorher mit verdünntem Alkohol gewaschen worden war, ergab diese directe Bestimmung des freien Aetznatrons 1,14 pC., nach dem Umkrystallisiren 1,56 bis 1,6 pC.

Das diesem Salz entsprechende Phosphat und Arsenat ist bereits bekannt; es erübrigt also nur, deren Refractionsindices mit dem des vorigen zu vergleichen. Bei der Analyse dieser beiden Salze begegnete ich ähnlichen Schwierigkeiten wie bei dem Vanadat. In krystallographischer Hinsicht stimmen sie ganz mit dem letzteren überein; nur sind die Krystalle des Arsenats meist länger und dünner wie die der anderen Salze. Ein Krystall des Vanadats wächst in einer Lösung des Phosphats, und übersättigte Lösungen irgend eines der Salze können durch kleine Krystalle eines der beiden anderen sofort zum Krystallisiren gebracht werden. Der optische Charakter aller drei Salze ist positiv; ihre Refractionsindices sind in der folgenden Tabelle mitgetheilt :

$Na_3PO_4 . 12H_2O$	o	Li — ;	Na 1,4486 ;	Tl —
	e	—	1,4539	—
$Na_3VO_4 . 12H_2O$	o	1,5040	1,5095	1,5150
	e	1,5173	1,5232	1,5293
$Na_3AsO_4 . 12H_2O$	o	1,4553	1,4589	1,4624
	e	1,4630	1,4669	1,4704.

Bei der Bereitung des vorbeschriebenen Vanadats beobachtete ich mehrfach die Bildung andersartiger Krystalle, namentlich dann, wenn die Lösungen sehr concentrirt waren oder viel überschüssiges Aetznatron enthielten. Diese Krystalle sind, wie die folgenden Beobachtungen zeigen, nichts anderes wie dasselbe Trinatriumorthovanadat mit geringeren Mengen Krystallwasser.

Die folgenden drei Salze erhält man, wenn stark concentrirte Lösungen des Orthovanadats abgekühlt oder mit Natronlauge versetzt werden, welch' letztere dann als wasserentziehendes Agens wirkt. Es ist kaum möglich, eine eingehende Vorschrift zur Darstellung dieser Salze zu geben, da ihre Löslichkeit ganz aufserordentlich durch kleinste Aenderungen in der Temperatur beeinflufst wird; am besten läfst sich ihre Bildung unter dem Mikroskop beobachten, wo man die verschiedenen Hydrate leicht durch ihre abweichende Krystallform heraus erkennt. Die gröfste Schwierigkeit bietet die Entfernung der Mutterlauge, die in Folge ihres übersättigten Zustands immer zur weiteren Salzabscheidung geneigt ist; beim niedrigsten Hydrat ($Na_3VO_4 . 8H_2O$) ist diese Schwierigkeit kaum zu überwinden.

Das Salz $Na_3VO_4 . 10H_2O$ existirt in zwei verschiedenen Modificationen, die sich durch ihre Krystallform unterscheiden. Die eine tritt in Rhombendodekaedern auf und kann verhältnifsmäfsig leicht gewonnen werden; die andere, weniger häufig beobachtete, erscheint in hexagonalen Tafeln.

II. *Natriumorthovanadat* $Na_3VO_4 . 10H_2O$ (regulär). — Die Krystalle sind klare, gut ausgebildete Rhombendodekaeder, zu denen gelegentlich Octaëderflächen hinzutreten. Sie sind isotropisch; der Refractionsindex wurde an geschliffenen und mit Glas bedeckten Krystallen bestimmt :

Li 1,5244; Na 1,5305; Tl 1,5366.

Zum Zweck der Analyse wurden die Krystalle zwischen Papier abgepreſst :

Gefunden V_2O_5 25,89; Na_2O 25,83; H_2O 49,43.
Berechnet V_2O_5 25,07; Na_2O 25,53; H_2O 49,41.

III. *Natriumorthovanadat* $Na_3VO_4 . 10H_2O$ (hexagonal). — Dieses Salz wurde in Folge seiner sehr ähnlichen Krystallform anfangs für Natriumpyrovanadat gehalten, von dem es sich indessen durch seinen dickeren Habitus unterscheidet. Die Krystalle zeigen einfach die Formen $\infty P . 0P$ und sind dünn tafelförmig. Sie zeigen eine einaxige Interferenzfigur und sind positiv. Der Refractionsindex wurde wie im vorigen Fall bestimmt.

o Li 1,5332; Na 1,5398; Tl 1,5460.
e Li 1,5408; Na 1,5475; Tl 1,5537.

Die Krystalle ergaben, nach Abpressen zwischen Filtrirpapier, im Mittel folgende Zahlen :

Gefunden V_2O_5 25,25; Na_2O 25,63; H_2O 49,48.
Berechnet V_2O_5 25,07; Na_2O 25,53; H_2O 49,41.

IV. *Natriumorthovanadat* $Na_3VO_4 . 8H_2O$ (?). — Dieses Salz krystallisirt in anscheinend rhombischen Tafeln, die manchmal vierseitig, manchmal auch achtseitig sind, durch den Zutritt eines stumpfwinkligen Prismas, dessen gröfserer Winkel 122 bis 128° beträgt. Die Krystalle sind bald klein, bald ziemlich grofs, zeigen keine Axeninterferenzfigur, polarisiren aber paralleles Licht wie rhombische Krystalle.

Die Entfernung der Mutterlauge bietet, wie schon erwähnt, in diesem Fall grofse Schwierigkeiten; bringt man die Masse

zum Trocknen auf Filtrirpapier, so beginnt auch die anhaftende Flüssigkeit bald fest zu werden. Es erübrigt nichts, als die Mutterlauge vorsichtig abzugiefsen und sie durch Waschen mit Alkohol von geeigneter Concentration allmählich zu verdrängen; dabei ist alles Aufrühren und Zerbrechen der Krystalle zu vermeiden, bevor die Mutterlauge ganz entfernt ist. Unter diesen Verhältnissen konnten nur zwei Analysen ausgeführt werden, welche zeigten, dafs das Salz erheblich viel weniger Wasser enthält als die vorher erwähnten. Der gefundene Betrag an Wasser (41,86 und 44,81) scheint am ersten auf die Formel $Na_3VO_4 . 8 H_2O$ (43,84 H_2O) hinzudeuten.

Phosphate und Arsenate, die den drei letzt erwähnten Vanadaten entsprechen, scheinen bisher noch nicht bekannt zu sein. Man kann sich aber leicht mittelst des Mikroskops überzeugen, dafs unter gewissen Bedingungen Krystallisationen auftreten, die in ihrer Form den letzt beschriebenen Vanadaten vollkommen gleich sind und daher ohne Zweifel die entsprechenden Arsenate und Phosphate mit 10 resp. 8 Mol. Wasser darstellen.

V. *Natriumvanadat-Natriumfluorid*, $2 Na_3VO_4, NaFl + 19 H_2O$, bildet sich, wenn man Vanadinsäure, kohlensaures Natron und Fluornatrium in der theoretisch erforderlichen Menge zusammenschmilzt und das Product aus warmem Wasser umkrystallisirt. Ebenso leicht erhält man es durch Zufügen der berechneten Menge Natriumfluoridlösung zu einer Lösung von Trinatriumorthovanadat, oder auch von Natriumpyrovanadat, dem man überschüssiges Aetznatron zugesetzt hat. Aus jeder dieser Mischungen krystallisirt das Salz in klaren Octaëdern, welche sich ohne Zersetzung aus sehr verdünnter Natronlauge umkrystallisiren lassen.

Die Krystalle, dem regulären System angehörig, wirken nicht auf polarisirtes Licht; sie zeigen die Form eines Octaeders, manchmal combinirt mit einem Rhombendodekaëder.

Für die Analyse wurden die Krystalle zwischen Filtrirpapier getrocknet.

Gefunden im Mittel V_2O_5 24,28; Na_2O 28,75; H_2O 45,17; Fl 2,42.
Berechnet V_2O_5 24,27; Na_2O 28,87; H_2O 45,42; Fl 2,52.

Ein Salz mit gröfserem Fluorgehalt konnte nicht gewonnen werden.

Das bei der technischen Darstellung des Aetznatrons als Nebenproduct erhaltene entsprechende Fluoridphosphat enthielt bis zu 1,28 pC. Vanadiumoxyd, das von Rammelsberg dargestellte künstliche Salz (dem nur 18 Mol. H_2O zugeschrieben werden) 3,39 pC.

Natriumfluoridphosphat und das entsprechende Arsenat wurden zuerst von Briegleb*) dargestellt, der ihnen indefs die unrichtigen Formeln $Na_3PO_4 . NaFl . 12\,H_2O$ und $Na_3AsO_4 . NaFl . 12\,H_2O$ zuschrieb. Rammelsberg**) untersuchte im Jahr 1864 die kleinen rothen Krystalle, wie sie bei der Natrondarstellung als Nebenproduct auftreten und vermuthete in ihnen ein Doppelsalz von phosphorsaurem und kieselsaurem Natrium, das sich beim Umkrystallisiren zersetze und in ein neues wasserhaltiges Natriumphosphat $Na_3PO_4 . 10\,H_2O$ umwandle (in einer späteren Abhandlung***) giebt Rammelsberg zu, dafs das Salz Fluor enthält und ertheilt ihm die Formel $2\,Na_3PO_4, NaFl, 18\,H_2O$).

Baumgarten†) fand 1865, dafs die Krystalle die Zusammensetzung $4\,Na_3PO_4, Na_2SiO_3, 2\,NaFl, 40\,H_2O$ besitzen, dafs sie aber beim Umkrystallisiren Kieselsäure verlieren und sich in das Salz $2\,Na_3PO_4, NaFl, 19\,H_2O$ verwandeln; dieses

---

*) Diese Annalen **97**, 95.

) Journ. f. prakt. Chem. **94, 237.

***) Berl. Acad. Ber. 1880, 777.

†) Zeitschr. f. Chem. 1865, 605.

letztere Salz, sowie ein anderes $2Na_3PO_4, NaFl, 22H_2O$ vermochte er auch auf synthetischem Weg zu erhalten, wohingegen es ihm nicht gelang, ein Salz von der Zusammensetzung des Briegleb'schen darzustellen. Eine erneute Untersuchung Thorpe's*) 1872 endlich zeigte, dafs die rothen Octaëder von der Aetznatrondarstellung die Zusammensetzung $2Na_3PO_4 . NaFl . 19H_2O$ besitzen, dieselbe, die auch Baumgarten dem einen seiner Salze zugeschrieben hatte.

Ich habe mich überzeugt, dafs das nach Baumgarten's Methode dargestellte Salz in der That 19 Mol. Krystallwasser enthält, während es mir nicht gelang, ein zweites Salz mit 22 Mol. H_2O zu erhalten; die Wasserbestimmung ergab 48,10 pC., während die Theorie für 19 Mol. H_2O 48,01 pC. erfordert.

Man kann, glaube ich, danach kaum im Zweifel sein, dafs das Natriumfluoridphosphat, für das nun nicht weniger als sechs verschiedene Formeln vorgeschlagen worden sind, das aber in allen Fällen als in regulären Octaëdern krystallisirend beschrieben wird, thatsächlich die Formel $2Na_3PO_4, NaFl, 19H_2O$ besitzt. Wenn daher Briegleb's Formel für das Fluoridphosphat in dieser Weise zu corrigiren ist, so mufs das Gleiche auch für das correspondirende Arsenat gelten, dem somit die Formel $2Na_3AsO_4, NaFl, 19H_2O$ und nicht, wie Briegleb annimmt, die Formel $Na_3AsO_4, NaFl, 12H_2O$ zukommt. Dies ergiebt sich auch aus der folgenden Analyse, zu der mir ein Salz diente, das durch Vermischen von Natriumarsenat, Natriumfluorid und kaustischem Natron dargestellt worden war. Die Krystalle, glänzende isotropische Octaëder, lieferten folgende Zahlen :

Gefunden As_2O_5 29,00; Na 20,26; H_2O 42,74; Fl 2,26.
Berechnet As_2O_5 28,77; Na 20,15; H_2O 42,72; Fl 2,37.

*) Journ. chem. soc. [2] **10**, 660.

Ein weiterer Beweis für die Isomorphie der vorbeschriebenen Fluoridphosphate, Arsenate und Vanadate ergiebt sich auch daraus, dafs ein Krystall des Vanadats in der Lösung des Phosphats wie auch des Arsenats weiter wächst; beim Auskrystallisiren einer Mischung von gleichen Theilen des Vanadats und des Phosphats scheiden sich Krystalle ab, die zugleich Phosphor- und Vanadinsäure enthalten und zwar 11,42 bis 11,68 pC. der letzteren, während das reine Vanadat 24,27 pC. verlangt.

Wie die folgenden Refractionsindices zeigen, besitzt in dieser (wie auch in der früher beschriebenen) Reihe die Vanadinsäureverbindung eine gröfsere Refraction und Dispersion als die entsprechenden Arsen- und Phosphorsäurederivate :

$Na_3PO_4 . NaFl\ 19H_2O$	Li 1,4489;	Na 1,4519;	Tl 1,4545.
$Na_3VO_4 . NaFl\ 19H_2O$	1,5171;	1,5230;	1,5284.
$Na_3AsO_4 . NaFl\ 19H_2O$	1,4657;	1,4693;	1,4726.

Man kennt also nun eine ziemliche Anzahl correspondirender Orthovanadate, Orthoarsenate und Orthophosphate, die sich in Form und Zusammensetzung genau entsprechen und somit zeigen, dafs die Aehnlichkeit zwischen Vanadium einerseits und Arsen und Phosphor andererseits gröfser ist als man bisher annehmen zu dürfen glaubte.

Mittheilungen aus der organischen Abtheilung des chemischen Laboratoriums zu Aachen.

(Eingelaufen den 16. April 1885.)

Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe;

von *A. Michaelis.*

Sechste Abhandlung: **Ueber Triphenylphosphin und einige Derivate desselben;** von *A. Michaelis* und *H. v. Soden.*

Während tertiäre Verbindungen der dem Stickstoff verwandten Elemente mit Radicalen der Fettreihe schon länger bekannt und synthetisch dargestellt waren, gelang es erst in neuerer Zeit analoge Verbindungen der aromatischen Körperclasse und zwar solche, in denen das betreffende Element mit drei Benzolresten in Verbindung steht, zu erhalten. Die erste hierher gehörige Verbindung, das Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$ wurde von Merz und Weith*) im Jahre 1873 durch Erhitzen von Kaliumanilin mit Brombenzol dargestellt. Sie bildet farblose monokline Krystalle, die bei 127° schmelzen. Sechs Jahre später erhielten A. Michaelis und W. La Coste**) das Triphenylarsin $(C_6H_5)_3As$ in geringer Menge neben Diphenylarsenchlorür durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Monophenylarsenchlorür bei 300°, in gröfserer durch Erhitzen von Monophenylarsenoxyd, wobei dieses sich glatt in Triphenylarsin und Arsentrioxyd spaltet. Nach derselben Methode konnte auch ein Tritolylarsin erhalten werden.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1514.

) Daselbst **10, 624; diese Annalen **201**, 237.

In der Phosphorreihe kann man in entsprechender Weise nicht zu einem Triphenylphosphin gelangen, da die phosphenylige Säure beim Erhitzen in Phenylphosphin und Phosphenylsäure zerfällt. Erst im Jahre 1882 gelang es A. Michaelis und L. Gleichmann*) eine Methode zur Darstellung des Triphenylphosphins zu finden. Es entsteht leicht durch Einwirkung von Natrium auf ein mit wasserfreiem Aether verdünntes Gemisch von Monophenylphosphorchlorür und Brombenzol, entsprechend der Gleichung :

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,C_6H_5Br + 4\,Na = (C_6H_5)_3P + 2\,NaCl + 2\,NaBr.$$

Diese Methode wurde dann von A. Michaelis und A. Reese**) vereinfacht und zu einem ganz allgemeinen Verfahren zur Darstellung der tertiären aromatischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffreihe erweitert. Man läfst nach demselben Natrium auf ein mit Aether oder Benzol verdünntes Gemisch von Chlor- oder Brombenzol mit dem betreffenden anorganischen Chlorid, also Phosphor-, Arsen- oder Antimontrichlorid, einwirken. Das Halogen tritt dann zu dem Natrium, während die Benzolreste sich mit dem Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom vereinigen. Bedeutet M ein solches Atom, so verläuft also die Reaction nach der Gleichung :

$$MCl_3 + 3\,C_6H_5Cl + 6\,Na = M(C_6H_5)_3 + 6\,NaCl.$$

In dieser Weise wurden Triphenylphosphin, Triphenylarsin und Triphenylstibin***), sowie auch die drei isomeren Tritolylstibine †) erhalten. Die Reaction beginnt schon in der Kälte und mufs häufig durch Abkühlen gemäfsigt werden. Sie hat Aehnlichkeit mit der von Fittig angegebenen Methode zur Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe und gleicht

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 802.

) Daselbst **15, 1610.

***) Daselbst **15**, 2876.

†) Daselbst **17**, 924.

derselben auch darin, dafs die Natur des Verdünnungsmittels von Wichtigkeit ist. So mufs man bei der Darstellung des Triphenylstibins mit Benzol, bei der des Triphenylphosphins mit Aether verdünnen; verfährt man umgekehrt, so erhält man gar keine oder sehr schlechte Ausbeute an diesen Verbindungen, sondern nur harzartige Producte. Häufig werden neben den Triphenylverbindungen auch deren Chlor- oder Bromadditionsproducte gebildet, indem erstere ähnlich wie Natrium wirken :

$$MCl_3 + 3\,C_6H_5Cl + 4\,Na = M(C_6H_5)_3Cl_2 + 4\,NaCl.$$

Das Triphenylphosphinchlorid $(C_6H_5)_3PCl_2$ wird hierbei nicht als solches erhalten, sondern durch die Feuchtigkeit der hinzutretenden Luft in Oxyd $(C_6H_5)_3PO$ übergeführt. Am beständigsten ist das Chlorid des Triphenylstibins, welches häufig bei der Darstellung letzterer Verbindung in grofsen Mengen oder auch ausschliefslich erhalten wird. Die Reaction wird sich wahrscheinlich auch auf andere anorganische Chloride ausdehnen lassen. So ist z. B. von dem Einen von uns nach derselben aus Borchlorid Triphenylborin, aus Quecksilberchlorid Quecksilberdiphenyl erhalten worden.

Wir haben zunächst das Triphenylphosphin eingehend untersucht und eine Reihe von Derivaten dieser schönen Verbindung dargestellt.

Darstellung und Eigenschaften des Triphenylphosphins.

Versetzt man ein durch Aether verdünntes Gemisch von 1 Mol. Phosphorchlorür und 3 Mol. Chlor- oder Brombenzol mit der berechneten oder einer gröfseren Menge von in feine Scheiben geschnittenem Natrium, so erfolgt nach einiger Zeit eine so heftige Reaction, dafs dieselbe auch durch beständiges Kühlen mit kaltem Wasser kaum zu reguliren ist. Aus diesem Grund ist es nöthig das Natrium portionenweis einzutragen und mit viel Aether zu verdünnen. Die Anwendung von

Brombenzol hat vor der des billigeren Chlorbenzols keinen Vorzug; die Reaction verläuft mit letzterem eher glatter. Wir haben daher ausschliefslich Chlorbenzol zur Darstellung der zu der nachfolgenden Untersuchung erforderlichen Menge von Triphenylphosphin angewandt und verfuhren in folgender Weise :

200 g Chlorbenzol und 90 g Phosphorchlorür wurden mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers vermischt, zunächst mit 50 g (berechnet 82 g) des in dünne Scheiben zerschnittenen Natriums ungefähr 24 Stunden lang in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbad erwärmt und dann noch 100 g Natrium hinzugefügt. Nach nochmaligem 24stündigen Erhitzen ist die Reaction beendet; die Flüssigkeit ist gelblich gefärbt und das Natrium zum Theil zu einem schön blauen Pulver zerfallen. Die das Triphenylphosphin enthaltende ätherische Flüssigkeit wird nun abgegossen, der Rückstand wiederholt mit wasserfreiem Aether ausgezogen, filtrirt und aus dem Wasserbad aller Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein bräunliches, unangenehm phosphinartig riechendes Oel, welches beim Erkalten allmählich krystallinisch erstarrt. Beim Verreiben der festen Masse mit kaltem Alkohol hinterbleibt das meiste Triphenylphosphin als weifses Pulver, das durch Absaugen mit der Pumpe, Auswaschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus einem heifsen Gemisch von Aether und Alkohol gereinigt wird.

Der Schmelzpunkt liegt anfangs bei 75 bis 76°, steigt aber bei weiterem Umkrystallisiren auf 79°. Die Analyse der Verbindung ergab :

0,1688 g lieferten 0,5100 CO_2 und 0,090 H_2O *).

0,3530 g gaben 1,0664 CO_2 und 0,1875 H_2O.

0,3561 g „ 0,1494 $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,041724 P.

---

*) Diese Analyse wurde von L. Gleichmann ausgeführt.

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	82,44	82,40	82,40	—
H	5,73	5,92	5,89	—
P	11,83	—	—	11,72.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 30 pC. der theoretischen. Durch Behandeln des Rohproducts mit Alkohol werden die widerlich riechenden Nebenproducte gröfstentheils gelöst, mit ihnen jedoch auch nicht unbeträchtliche Mengen Triphenylphosphin. Dasselbe läfst sich noch gewinnen, wenn man die dickflüssige, braune harzartige Masse, welche nach Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt, der fractionirten Destillation unterwirft. Zwischen 150 und 300° gehen farblose, wahrscheinlich aus Mono- und Diphenylphosphin bestehende Flüssigkeiten, von furchtbarem durchdringenden Geruch über, während Triphenylphosphin und etwas Triphenylphosphinoxyd erst über 360° destilliren. Das bald erstarrende Gemisch läfst sich durch Umkrystallisiren aus ätherhaltigem Alkohol trennen, worin das Oxyd sehr leicht löslich ist.

Versuche durch Anwendung von überschüssigem Phosphorchlorür (120 bis 130 g statt 90 g) eine gröfsere Ausbeute zu erzielen, hatten den immerhin beachtungswerthen Erfolg, dafs die Bildung von harzartigen Verunreinigungen eine geringere war und das erhaltene Triphenylphosphin schneller ganz rein erhalten wurde. Erheblich vergröfsert war die Ausbeute jedoch nicht. Eine genaue Untersuchung der bei der beschriebenen Darstellung erhaltenen Nebenproducte ergab, dafs sich in dem alkoholischen Auszug des Rohproducts etwas phosphenylige Säure und Diphenylphosphinsäure neben uncharaktersirbarem Harz befanden. Erstere wurde durch die charakteristische Reaction mit Eisenchlorid erkannt, letztere rein abgeschieden und durch ihren Schmelzpunkt (gefunden 188 bis 190°, während die reine Verbindung bei 190° schmilzt) und Analyse identificirt :

0,1434 g gaben 0,3447 CO_2 und 0,0630 H_2O.

	Berechnet für $(C_6H_5)_2PO(OH)$	Gefunden
C	66,05	65,55
H	5,04	4,88.

Die beiden Säuren sind offenbar in Folge der Behandlung mit Alkohol aus ursprünglich vorhandenem Mono- und Diphenylphosphorchlorür gebildet, die neben Triphenylphosphin in geringer Menge durch die Einwirkung des Natriums auf Phosphorchlorür und Chlorbenzol entstanden waren.

Auch die Natriumrückstände haben wir genau untersucht. In denselben befand sich neben Kochsalz als Hauptproduct phosphenyligsaures und diphenylphosphinsaures Natrium, Triphenylphosphinoxyd (das in Aether schwer löslich ist und sich deshalb zum Theil ausgeschieden hatte) und zwei gelbe, in Wasser und Alkalien unlösliche Körper, die offenbar mit den von Michaelis und Götter*) dargestellten Verbindungen $C_6H_5P_4H$ und $(C_6H_5)_2P_5HO_2$ identisch waren und die von diesen durch Einwirkung von Wasser auf heifses Monophenylphosphorchlorür erhalten wurden. Diese Substanzen waren hier durch Einwirkung der feuchten Luft auf die heifse ätherische Lösung entstanden, die ja geringe Mengen von Phosphenylchlorid enthielt.

Das Triphenylphosphinoxyd bildet sich, dem oben angegebenen entsprechend, aus ursprünglich vorhandenem Triphenylphosphinchlorid $(C_6H_5)_3PCl_2$ durch Einwirknng von Feuchtigkeit.

Das vollkommen reine *Triphenylphosphin* bildet farblose durchsichtige Krystalle des monosymmetrischen Systems, die jedoch leicht krummflächig und daher nicht genau mefsbar sind. Herr Prof. Dr. Arzruni hatte die Güte dieselben zu untersuchen und uns darüber Folgendes mitzutheilen :

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 885.

Kleine farblose Krystalle, die zu einer genauen Bestimmung der krystallographischen Constanten ungeeignet sind.

Sie gehören ihrem optischen Verhalten nach dem monosymmetrischen System an, während die Messungen es nicht erkennen lassen, da gleich sein sollende Winkelwerthe bis $3^1/_2{}^0$ schwanken.

Fafst man, was wohl das Richtige ist, diese Krystalle als monosymmetrisch auf, so zeigen sie die Formen :

(110), (001), (010)

und sind bald nach der Fläche (001) kurz säulenförmig oder tafelartig nach einer der Prismenflächen. Im letzteren Fall können die Krystalle durch ihr verzerrtes Aussehen mit asymmetrischen verwechselt werden. Die ungenügende Zahl von beobachteten Formen und die unvollkommene Ausbildung der Krystalle gestatteten nur eine unvollständige und approximative Bestimmung der geometrischen Constanten.

	Gemessen *)	Berechnet
$110 \cdot 1\bar{1}0$	*74°21′	—
$110 \cdot 010$	52°53′	$52°49^1/_2{}'$
$001 \cdot 110$	*87°32′	—
$001 \cdot 010$	$89°5^1/_2{}'$	90°0′.

Daraus ergiebt sich :

$$a : b : c = 0{,}7955 : 1 : ?$$

$$\beta = 86°54'.$$

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch (001) ist ein Büschel sichtbar.

Triphenylphosphin schmilzt, wie schon gesagt, bei 79°, zeigt jedoch, auch wenn es nur sehr geringe Mengen von Verunreinigungen enthält, einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt. Es ist in Aether sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol löslich und wird am besten aus einem Gemisch beider um-

*) Die mit * bezeichneten Winkel wurden der Rechnung zu Grunde gelegt.

krystallisirt. Auch in Benzol, Chloroform und Eisessig ist es leicht löslich. Das specifische Gewicht (vermittelst eines Pyknometers bestimmt) ergab sich zu 1,194. Es siedet fast unzersetzt über 360°. Dafs stets eine geringe Menge der Substanz zersetzt wird, ergiebt sich schon daraus, dafs das Destillat phosphinartig riecht, während das reine Triphenylphosphin geruchlos ist. In Folge dieser Zersetzung ergab die Bestimmung der Dampfdichte, welche nach der Methode von V. Meyer ausgeführt wurde, stets etwas zu hohe Zahlen:

	Gefundene Dichte
1) Apparat mit Luft gefüllt im Schwefeldampf	10,61
2) Apparat mit Stickgas gefüllt im Schwefeldampf	9,92
3) Apparat mit Stickgas gefüllt im Phosphorpentasulfiddampf	9,63
Berechnet	9,07.

Von trockenem Salzsäuregas wird Triphenylphosphin weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen, es läfst sich darin unzersetzt destilliren. Concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert auf; mit rauchender Schwefelsäure erhitzt entstehen Sulfonsäuren. In concentrirter rauchender Salzsäure ist es schon bei gewöhnlicher Temperatur in bedeutender Menge löslich *), es wird jedoch vom Wasser unverändert wieder ausgeschieden. Von Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,56 wird es in Triphenylphosphoniumjodid umgewandelt, das in der kalten Jodwasserstoffsäure fast unlöslich ist. Beim Erwärmen löst sich das Jodid reichlich, wird aber beim Abkühlen fast völlig wieder ausgeschieden. Trockenes Chlorgas wirkt heftig, wie schon Gleichmann und der Eine von uns **) angegeben, unter Erwärmung auf Triphenylphosphin ein und verwandelt dasselbe in einen grünlichen Syrup. Dieser besteht

*) Dahin sind die entgegengesetzten Angaben Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 803 zu corrigiren.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15, 803.

wohl sicher aus dem Dichlorid $(C_6H_5)_3PCl_2$, konnte aber, da er einerseits Chlor als solches absorbirt, andererseits durch geringe Mengen von Feuchtigkeit äufserst leicht in Oxyd übergeht, nicht in zur Analyse geeignetem Zustand erhalten werden. Für die angegebene Formel spricht die Zersetzung der Verbindung in der Hitze, welche ziemlich glatt nach der Gleichung :

$$(C_6H_5)_3PCl_2 = C_6H_5Cl + (C_6H_5)_2PCl$$

verläuft. Das Chlorid wurde in einem Destillationskölbchen dargestellt und dann sofort destillirt, wobei unter Bräunung der Masse eine farblose Flüssigkeit erhalten wurde, die bei der fractionirten Destillation in Chlorbenzol und Diphenylphosphorchlorür zerfiel, welch' letzteres sich durch Ueberführen in Diphenylphosphinsäure leicht als solches charakterisiren liefs. Vielleicht läfst sich diese Zersetzung des Triphenylphosphinchlorids zu einer vortheilhaften Darstellung des Diphenylphosphorchlorürs verwerthen. Durch Erhitzen von Triphenylphosphin mit Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr auch auf 290 bis 310° liefs sich ein solches Chlorür nicht erhalten, während wie A. Reese und der Eine von uns *) gezeigt haben Triphenylarsin und Arsenchlorür sich unter gleichen Umständen zu Mono- oder Diphenylarsenchlorür umsetzen. Es erklärt sich dies aus früheren Beobachtungen von A. Broglie **), nach welchen beim Erhitzen von Monophenylphosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr auf hohe Temperaturen Diphenylphosphorchlorür und Phosphorchlorür sich bilden. Danach wird durch Erhitzen die Bildung höher phenylirter Verbindungen begünstigt.

Auch mit Brom und Jod verbindet sich das Triphenylphosphin leicht, doch sind diese Verbindungen wenig charak-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1610.

) Daselbst **10, 628.

terisirt und gehen durch die Feuchtigkeit der Luft sehr leicht in Triphenylphosphinoxyd über.

Während sich die tertiären Phosphine der Fettreihe *) sowie diejenigen der aromatischen Reihe, welche neben dem aromatischen Rest noch Alkylreste enthalten **), leicht mit Schwefelkohlenstoff verbinden, ist das Triphenylphosphin gegen diesen fast ganz indifferent. Auch beim Erhitzen von Triphenylphosphin mit Schwefelkohlenstoff (worin es sich sehr leicht löst) auf 310° war das Phosphin fast unverändert geblieben. Nur geringe Mengen einer bräunlichen eigenthümlich riechenden Substanz sowie etwas Triphenylphosphinsulfid $(C_6H_5)_3PS$ waren nebenbei entstanden.

Triphenylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3PHJ$. — Uebergiefst man Triphenylphosphin mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,56, so werden die glänzenden Krystalle desselben sogleich trüb und zerfallen zu einem weifsen Pulver. Beim Erhitzen bis zum Sieden geht alles in Lösung und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei feiner Nadeln von Triphenylphosphoniumjodid. Da sich die Mutterlauge schwer von den Nadeln trennen läfst, so ist das Jodid jedoch so nicht leicht rein zu erhalten. Zweckmäfsiger löst man das Phosphin in wenig heifsem Eisessig, versetzt mit etwas Jodwasserstoffsäure der genannten Concentration, filtrirt, wenn nöthig, und läfst langsam erkalten. Das Jodid scheidet sich dann in langen farblosen Säulen aus, die auf einer Thonplatte neben Kalk getrocknet werden. Die Analyse ergab :

0,2420 g lieferten 0,1448 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	32,56	32,30.

Das Triphenylphosphoniumjodid wird an der Luft leicht

*) A. W. Hofmann, diese Annalen 1 Suppl. S. 26.

) L. Czimatis, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15, 2014.

gelb, kann aus Eisessig unverändert umkrystallisirt werden, wird jedoch durch Wasser in seine Componenten gespalten und verliert daher auch an der Luft allmählich Jodwasserstoff. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich. Es schmilzt bei 215°, also sehr hoch und zerfällt dabei nur theilweise in seine Componenten. Auch beim Erhitzen im Reagensglas verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt.

Triphenylphosphinquecksilberchlorid, $(C_6H_5)_3P, HgCl_2$, entsteht als weifser Niederschlag bei Zusatz einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von Quecksilberchlorid zu einer solchen von Triphenylphosphin. Es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in heifsem Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in breiten glänzenden Nadeln. Es schmilzt über 300° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen.

Triphenylphosphoniumplatinchlorid, $[(C_6H_5)_3PHCl]_2PtCl_4$, wird als amorpher gelber Niederschlag auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung von Triphenylphosphin in concentrirter Salzsäure erhalten. Beim Erwärmen erweicht es zu einer harzartigen Masse und ist in Wasser ganz, in Alkohol fast unlöslich.

Verbindungen des Triphenylphosphins mit Sauerstoff, Schwefel und Selen.

Das Triphenylphosphin hat zu den Elementen der Sauerstoffgruppe eine grofse Affinität. Doch lassen sich nur die Verbindungen mit Schwefel und Selen unmittelbar aus den Componenten erhalten, das Oxyd kann nur auf indirectem Weg dargestellt werden. Selbst wenn man reines Sauerstoffgas zu dem geschmolzenen Phosphin hinzuleitet, bildet sich kein Oxyd.

Triphenylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_3PO$. — Diese Verbindung wird durch Erwärmen des Triphenylphosphinchlorids

oder -bromids mit Wasser oder Alkalien und zwar in Verbindung mit 1 Mol. H_2O oder als Hydroxyd erhalten :

$$(C_6H_5)_3PBr_2 + 2\,NaHO = (C_6H_5)_3P(OH)_2 + 2\,NaBr.$$

Das Hydroxyd wird am besten dargestellt, indem man 5 Th. Triphenylphosphin mit Wasser übergiefst, 4 Th. Brom hinzufügt, erwärmt und dann in einer Porcellanschale mit überschüssiger Natronlauge so lange kocht, bis das am Boden befindliche dunkle Oel vollkommen farblos geworden ist. In kaltes Wasser gegossen erstarrt dieses Oel sogleich zu einer festen weifsen Masse, welche durch Auswaschen und Umkrystallisiren aus heifsem wässerigen Alkohol gereinigt reines Triphenylphosphinhydroxyd liefert. Auch durch Zusatz von chlorsaurem Kalium zu einer erwärmten Lösung von Triphenylphosphin in concentrirter Salzsäure läfst sich das Hydroxyd leicht erhalten.

0,2853 g lieferten 0,7630 CO_2 und 0,154 H_2O*).

	Berechnet	Gefunden
C	72,97	72,93
H	5,74	5,99.

Das Hydroxyd ist in heifsem Wasser etwas, in alkoholhaltigem leichter und in gewöhnlichem Alkohol sehr leicht löslich. Auch in Benzol ist es leicht, schwerer in Aethyläther und Petroleumäther löslich. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther krystallisirt es in schön ausgebildeten Prismen. Das Triphenylphosphinhydroxyd ist unlöslich in concentrirter Salzsäure, dagegen leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert ausgefällt. Auch in rauchender Salpetersäure löst es sich leicht. Es verliert schon im Exsiccator über Schwefelsäure Wasser, schneller bei 100° und geht in Oxyd über. Dies schmilzt bei 153,5° und siedet über 360° unzersetzt.

*) Die Analyse ist von L. Gleichmann ausgeführt.

Triphenylphosphinoxydnitrat, $(C_6H_5)_3POH.NO_3$. — Rauchende Salpetersäure löst Triphenylphosphin leicht unter Erwärmen auf; in dieser Lösung ist ohne Zweifel das Nitrat $(C_6H_5)_3P(NO_3)_2$ enthalten. Beim Eingiefsen derselben in kaltes Wasser scheidet sich nämlich eine hellgelbe, anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse ab, welche aus Triphenylphosphinnitrat und Triphenylphosphinhydroxyd besteht und beim Liegen an der Luft vollständig in letzteres übergeht. Im Röhrchen erhitzt, entwickelt dieses Gemisch rothe Dämpfe und verpufft lebhaft. Durch Eindampfen einer Lösung von Triphenylphosphin in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad erhält man das Nitrat als gelbe, strahlig krystallinische Masse, die fortwährend Salpetersäure verliert. Nach etwa achttägigem Stehen über Schwefelsäure und gelöschtem Kalk zeigte sie die Zusammensetzung eines basischen Nitrats $(C_6H_5)_3P.OH.NO_3$:

	Berechnet für $(C_6H_5)_3P.OH.NO_3$	Gefunden
N	4,10	4,23.

Der Schmelzpunkt liegt bei 75°. Mit Wasser, Alkohol oder Natronlauge gekocht, geht diese unbeständige Verbindung rasch in das Triphenylphosphinhydroxyd über.

Triphenylphosphinsulfid, $(C_6H_5)_3PS$. — Löst man die der Formel entsprechenden Mengen von Triphenylphosphin und Schwefel in Schwefelkohlenstoff und läfst diesen im Wasserbad verdampfen, so hinterbleibt das Sulfid als krystallinische Masse, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt wird.

0,4032 g lieferten 0,3211 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	10,88	10,94.

Das Sulfid bildet lange farblose Nadeln von lebhaftem Seideglanz, die bei 157,5° schmelzen und in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht, in Aether und in Was-

ser unlöslich sind. Es siedet unter geringer Zersetzung über 360°. Von concentrirter Salpetersäure wird es in Oxyd, resp. in Nitrat, durch Wasser und Brom in Oxyd übergeführt.

Triphenylphosphinselenid, $(C_6H_5)_3PSe$. — Diese Verbindung wird durch Erhitzen von gepulvertem Selen (1 Th.) mit Triphenylphosphin (3 Th.) erhalten. Man erhitzt zweckmäfsig nur so lange, bis die gelbgrüne Flüssigkeit sich zu bräunen anfängt, weil bei längerer Einwirkung wieder Selen in rothen Flocken ausgeschieden wird. Nach dem Erkalten bildet das Reactionsproduct eine feste krystallinische Masse, welche zuerst verrieben, mit Aether abgewaschen (um überschüssiges $(C_6H_5)_3P$ zu entfernen) und dann in Schwefelkohlenstoff gelöst wird. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs scheidet die Verbindung sich aus und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in langen weifsen Nadeln von lebhaftem Seideglanz rein erhalten. Sollte bei der Bereitung die alkoholische Lösung röthlich sein (was bei zu langer Einwirkung des Selens auf $(C_6H_5)_3P$ stets der Fall ist), so kann man sie durch Zusatz von etwas Cyankalium leicht entfärben. Das Selenid schmilzt bei 183 bis 184°. Es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, heifsem Eisessig, weniger in kochendem Alkohol oder Aether, schwer in kaltem Alkohol und wenig in Petroleumäther.

Eine Selenbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dafs die in einem Cylinderglas befindliche Substanz mit Wasser und überschüssigem Brom ungefähr 10 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und die Flüssigkeit dann mit Ammoniak übersättigt wurde. Dabei entsteht einerseits aus dem Selenid anfänglich Bromid und aus diesem das kaum lösliche Hydroxyd, während anderseits das Selen als selenigsaures und selensaures Ammoniak in Lösung geht. Das Filtrat wurde mit 3 g Kochsalz (bekanntlich ist die selenige Säure beim Erhitzen mit Wasser allein etwas flüchtig) und überschüssiger

concentrirter Salzsäure versetzt und ungefähr auf die Hälfte eingedampft, um sicher eine Lösung zu erhalten, die alles Selen als selenige Säure enthielt. Auf Zusatz von schwefliger Säure fiel alsdann Selen als rother, durch längeres Kochen schwarz und compact werdender Niederschlag aus. Derselbe wurde auf einem bei 100° getrockneten und vorher gewogenen Filter gesammelt, mit heifsem Wasser gut ausgewaschen und bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen.

0,5766 g gaben 0,1313 Selen.

	Berechnet für $(C_6H_5)_3PSe$	Gefunden
Se	23,16	22,79.

Verbindungen des Triphenylphosphins mit Alkyljodiden.

Mit Alkyljodiden vereinigt sich Triphenylphosphin leicht zu gut krystallisirenden Verbindungen, welche durch einfaches Erhitzen beider Ausgangskörper im Reagensglas oder im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhalten werden. Die Ausbeute kommt der quantitativ berechneten nahe. An der Luft färben sich diese Additionsproducte gelblich, sie sind durch einen intensiv bitteren Geschmack ausgezeichnet und in Alkohol leicht, in Wasser schwieriger, in Aether so gut wie gar nicht löslich, daher mit Hülfe des letzteren leicht zu reinigen. Sie schmelzen sämmtlich unter heifsem Wasser und werden von kochendem Wasser verhältnifsmäfsig leicht aufgenommen; doch nimmt die Löslichkeit in kaltem Wasser mit steigendem Moleculargewicht ab. Das Jod läfst sich in ihnen unmittelbar durch Ausfällen mit Silbernitrat aus kochender, wässeriger, wenn nöthig mit Alkohol versetzter Lösung bestimmen. Eine gewisse Regelmäfsigkeit im Steigen der Schmelzpunkte bei steigendem Moleculargewicht ist nicht vorhanden. Doch ist bemerkenswerth, dafs die Verbindungen mit Radicalen von ungerader Zahl der Kohlenstoffatome höher

schmelzen als die mit gerader Zahl, diese Stoffe sich also gerade umgekehrt verhalten wie die Säuren der Ameisen- und Oxalsäurereihe.

Triphenylmethylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P.CH_3.J$. — Triphenylphosphin vereinigt sich mit Jodmethyl unter lebhafter Erwärmung zu dieser Verbindung, die mit Aether ausgewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt werden mufs.

0,360 g lieferten 0,2114 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	31,44	31,44.

Der Schmelzpunkt liegt anfangs bei 165 bis 166°, steigt aber bei wiederholtem Umkrystallisiren auf 182 bis 183°, um dann constant zu werden *).

Triphenylmethylphosphoniumchlorid, $(C_6H_5)_3P.CH_3.Cl + H_2O$, wird durch Kochen der wässerigen Lösung des Jodids mit Chlorsilber und Eindampfen des Filtrats als weifse krystallinische Masse erhalten, welche in Wasser, Alkohol, Chloroform sehr leicht, in Aether, Benzol, Petroleumäther nicht löslich ist. Es schmilzt zwischen 212 und 213°. Das eine Molecul Krystallwasser wird leicht bei 100 bis 110° abgegeben.

0,5462 g über Schwefelsäure getrocknet nahmen bei 100 bis 110° 0,0296 an Gewicht ab.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5,45	5,42.

0,3195 g bei 100 bis 110° getrocknet gaben 0,1465 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	11,36	11,33.

Versetzt man die wässerige Lösung des Chlorids mit Platinchlorid, so entsteht ein gelber Niederschlag von *Triphenylmethylphosphoniumplatinchlorid*, $[(C_6H_5)_3PClCH_3]_2PtCl_4$, das aus Wasser oder Alkohol in langen gelbrothen Nadeln krystallisirt und unter theilweiser Zersetzung bei 237 bis 238° schmilzt.

---

*) Dahin sind demnach die Angaben in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 803 zu corrigiren.

0,5293 g gaben 0,1065 Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20,46	20,12.

Durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr wird das Triphenylmethylphosphoniumchlorid in das entsprechende Nitrat übergeführt, jedoch nicht nitrirt.

Triphenyläthylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3PC_2H_5J$. — Durch Kochen von Triphenylphosphin mit überschüssigem Jodäthyl scheidet sich diese Verbindung nach kurzer Zeit in weifsen Kryställchen oder aber häufiger als gelbes dickes Oel aus, welches durch Aether rasch in ein weifses Krystallpulver übergeht. Dasselbe, wiederholt mit Aether ausgewaschen, krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in breiten, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 164 bis 165°.

0,3408 g lieferten 0,1849 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	30,38	30,11.

Triphenylpropylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P(CH_2CH_2CH_3)J$. — Normales Propyljodid (Siedepunkt 102°) vereinigt sich mit Triphenylphosphin bei einfachem Kochen nicht mehr, leicht jedoch im zugeschmolzenen Rohr nach circa fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 100°, wobei das Jodid sich in langen Nadeln ausscheidet. Ueberschüssiges Propyljodid und etwaiges unverändertes Triphenylphosphin entfernt man mit Aether. Die Verbindung wird aus heifsem Wasser in Nadeln, aus Alkohol in prachtvollen, farblosen, das Licht stark brechenden Krystallen des monosymmetrischen Systems erhalten, welche Herr Prof. Dr. Arzruni die Güte hatte zu messen.

Derselbe machte uns darüber folgende Angaben: Krystallsystem: *monosymmetrisch.* Die Krystalle sind zum Theil von ansehnlicher Gröfse. Sie sind durchweg scharfkantig, farblos, vollkommen durchsichtig, stark glänzend und stark lichtbrechend. Ihr Habitus ist dicktafelartig. Häufig sind sie

verzerrt und ihre Flächen dann nicht vollzählig. Beobachtet wurden die Gestalten :

(110), (100), (111), (101), ($\bar{1}11$), (021),

deren gemessene und berechnete Neigungen folgende sind :

	Gemessen*)	Berechnet
110 . $1\bar{1}0$	*120°53′	—
110 . 100	60°26′	60°26½′
$11\bar{1}$. 100	80°37′	80°46′
100 . $1\bar{1}1$	56°24′	56°18′
$\bar{1}1\bar{1}$. $11\bar{1}$	42°57½′	42°56′
$11\bar{1}$. $1\bar{1}\bar{1}$	*92°22½′	—
$1\bar{1}\bar{1}$. 110	123°9′	123°41′
110 . 021	31°48½′	31°14½′
021 . $\bar{1}11$	25°3½′	25°3½′
$11\bar{1}$. $\bar{1}0\bar{1}$	68°27′	68°19½′
110 . 101	69°45½′	69°50′
101 . 111	37°26′	37°28′
100 . 101	45°32′	45°39½′
$11\bar{1}$. 110	*45°1′	—
110 . 111	36°38½′	36°36′
111 . $\bar{1}11$	98°20′	98°23′.

Hieraus ergiebt sich als Axenverhältnifs und Axenschiefe :

$$a : b : c = 1{,}87973 : 1 : 1{,}07168.$$

$$\beta = 69°43½′.$$

Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Symmetrieebene. Durch (101) ist eine Axe fast in der Mitte des Gesichtsfeldes des Polarisationsinstrumentes, übrigens mit deutlicher Neigung nach hinten, sichtbar. Die geneigte Dispersion ist aufserordentlich stark, so dafs der innerste Ring auffallend grell grün innen und violett aufsen gefärbt ist, während nach hinten ebenso intensives Orangeroth herrscht. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 201,5°.

*) Vgl. S. 301 Anmerkung. Die durch Klammer [verbundenen Werthe gehören allemal derselben Zone an.

0,6208 g lieferten 0,3357 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
J	29,40	29,26.

Triphenylisopropylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P.CH(CH_3)_2.J + 2H_2O$. — Die Darstellung der Isopropylverbindung wird ganz in derselben Weise wie die des Normalpropyladditionsproducts durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr unter Anwendung von Isopropyljodid (Siedepunkt 88 bis 89°) ausgeführt. Sonderbarer Weise krystallisirt dieser Körper mit zwei Molekeln Wasser, während alle übrigen hierher gehörigen Jodide wasserfrei sind.

I. 0,7875 g, aus heifsem Wasser in Nadeln erhalten, nahmen bei 100 bis 110° 0,0599 g ab.

II. 0,6816 g verloren bei 100 bis 110° 0,0526 g.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$2H_2O$	7,69	7,61	7,71.

Ueber concentrirter Schwefelsäure im Exsiccator findet ebenfalls Wasserverlust statt. Aus Alkohol scheidet sich das Jodid in sechsseitigen, farblosen oder etwas gelblichen Prismen, welche beim Liegen an der Luft trübe werden, aus. Wahrscheinlich enthalten dieselben auch 2 Mol. Wasser, doch fielen alle Bestimmungen zu hoch aus. Es wurde gefunden :

Abnahme	I.	II.	III.	IV.	V.
bei 100 bis 110°	8,25	8,07	8,19	8,18	8,75.

Wenn die Verbindung mit 1 Mol. Alkohol krystallisirte, so müfste die Abnahme 9,62 pC. betragen.

Das Triphenylisopropylphosphoniumjodid schmilzt bei 191°.

0,3874 g bei 100 bis 110° getrocknet gaben 0,2102 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	29,40	29,32.

Aus den Mittheilungen, welche uns Herr Prof. Dr. Arzruni bezüglich der Krystalle dieser Verbindung machte, entnehmen wir Folgendes :

„Opake dicktafelartige, flächenarme Krystalle, die aller Wahrscheinlichkeit nach dem rhombischen System angehören. Mit Bestimmtheit läfst sich dieses jedoch nicht feststellen, da ein Flächenpaar, dessen Neigung zur Tafelfläche entscheidend sein würde, so sehr gerundet ist, dafs die gewonnenen Werthe aufserordentlich weit auseinander gehen. Anderseits ist die Undurchsichtigkeit (in Folge Wasserverlusts) der Substanz hinderlich, um das Krystallsystem auf optischem Weg zu bestimmen. Indefs scheinen die Beobachtungen an einigen durchscheinenden Stellen ebenfalls für die rhombische Symmetrie zu sprechen.

Beobachtet wurde : $110 . 1\bar{1}0 = 52^0 56'$

$110 . 010 = 63^0 32'$ (ber. : $63^0 32'$).

Die Messungen zu (001) schwanken um mehrere Grade. Ein vollständiges Axenverhältnifs läfst sich nicht berechnen aus Mangel einer gegen die Verticalaxe geneigten Form. Der Prismenwinkel liefert nur :

$$a : b = 0{,}49787 : 1.“$$

Triphenylisobutylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P(C_4H_9)J$. — Triphenylphosphin verbindet sich mit Isobutyljodid (Siedepunkt 119 bis 120°) im zugeschmolzenen Rohr bei 100° langsamer als mit den Propyljodiden, so dafs man bei der Darstellung des Jodids besser eine Temperatur von 120 bis 130° anwendet. Nach der Einwirkung findet man es im erkalteten Rohr als nadelförmige Krystalle, welche sich durch Behandlung mit Aether und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser leicht reinigen lassen. Die in glänzenden Blättchen oder Nadeln krystallisirte Verbindung schmilzt bei 176 bis 177°, ist in Alkohol sehr leicht löslich und daher schwierig aus letzterem krystallisirbar.

0,5282 g gaben 0,2763 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	28,47	28,27.

Triphenylisoamylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P(C_5H_{11})J$. — Der höhere Siedepunkt des Isoamyljodids (146°) gestattet wieder dessen directe Vereinigung mit Triphenylphosphin unter gewöhnlichem Atmosphärendruck durch einfaches Erhitzen der Componenten, wobei das Jodid sich als gelbes, dickes, krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet. Es bildet sich auch leicht durch Erhitzen beider Componenten auf 100° im zugeschmolzenen Rohr. Mit Aether gereinigt krystallisirt es aus Alkohol, dem etwas Wasser zugesetzt ist, in farblosen Prismen, die bei 174° schmelzen.

0,8772 g getrocknet gaben 0,4458 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	27,61	27,58.

Diphenylalkylphosphinoxyde.

Ausgehend von der Ansicht, dafs das Jod der besprochenen Alkyljodidadditionsproducte leicht durch die Hydroxylgruppe ersetzbar sei, wodurch Phosphoniumbasen entstehen würden, liefsen wir frisch gefälltes feuchtes Silberoxyd auf die Phosphoniumjodide einwirken. Statt der erwarteten Basen wurden jedoch Diphenylalkyloxyde erhalten, indem jene allerdings anfangs gebildet werden, aber schon in der Kälte, leichter in der Wärme, 1 Mol. Benzol abspalten, nach der Gleichung:

$$2\,(C_6H_5)_3P\langle^{J}_{CH_3} + Ag_2O + H_2O = 2\,AgJ + 2\,(C_6H_5)_3P\langle^{OH}_{CH_3};$$

$$(C_6H_5)_3P\langle^{OH}_{CH_3} = (C_6H_5)_2CH_3PO + C_6H_6.$$

Das auftretende Benzol wurde bei der Reaction in einem Reagensglas aufgefangen, mit etwas Chlorcalcium getrocknet und als solches an seinem Siedepunkt von 80°, wie durch die Bildung von Nitrobenzol vermittelst rauchender Salpetersäure erkannt und nachgewiesen. Es folgt aus diesem Verhalten die interessante Thatsache, dafs in den Phosphoniumjodiden (und

-Basen) der Alkylrest fester mit dem Phosphor verbunden ist als der Phenylrest. Auch durch Kochen mit concentrirter Natronlauge werden diese Jodide in der angegebenen Weise zersetzt, ähnlich wie Trimethylphenylammoniumjodid, $C_6H_5N(CH_3)_3J$, welches jedoch in anderer Weise zerfällt, nämlich in Dimethylanilin und Methylalkohol unter gleichzeitiger Bildung von Jodnatrium [Claus und Rautenberg *)]. Die Oxyde selbst sind geruchlos. Bei ihrer Bildung treten jedoch harzige Nebenproducte von eigenthümlichem, an Pfefferminzöl oder Chloralhydrat erinnernden Geruch auf. In Alkohol, Chloroform, Benzol sind sie leicht, in Aether weniger, doch vollkommen, in Petroleumäther nicht löslich. Bei genügender Reinheit lassen sie sich unzersetzt destilliren und sieden über 360°. Analysen von nicht ganz reinen Oxyden geben stets einen zu hohen Kohlenstoffgehalt.

Diphenylmethylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_2CH_3PO$. — Behandelt man eine wässerige Lösung von Triphenylmethylphosphoniumjodid oder -Chlorid mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd, so tritt schon in der Kälte der Geruch nach Benzol auf. Die Zersetzung wird durch Kochen beschleunigt, welches man so lange fortsetzt, bis eine abfiltrirte Probe mit salpetersaurem Silber keine Trübung von Jod- oder Chlorsilber mehr zeigt. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt und auf dem Wasserbad vollständig eingedampft, wobei das Oxyd als Oel zurückbleibt und beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wird mit heifsem Benzol ausgezogen, welches harzige Verunreinigungen ungelöst läfst. Nach Abdestilliren des Benzols erhält man das Oxyd durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether in prismatischen Krystallen, welche, wie auch das destillirte Oxyd, bei 110 bis 111° schmelzen.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 620.

0,2749 g gaben 0,7294 CO_2 und 0,1521 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	72,22	72,36
H	6,02	6,15.

Das diesem Oxyd entsprechende Diphenylmethylphosphin wurde von Michaelis und Link *) dargestellt und bildet eine farblose, ölige, durchdringend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 284°.

Diphenyläthylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_2C_2H_5PO$. — In analoger Weise erhält man durch Kochen einer wässerigen Lösung von Triphenyläthylphosphoniumjodid (5 Th.) mit Silberoxyd (1,6 Th.), bis kein Jod in derselben mehr nachweisbar ist, das Oxyd der Aethylverbindung. Es scheidet sich beim Eindampfen des wässerigen Filtrats ölig, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrend, aus und wird durch Auflösen in heifsem Benzol von harzigen Nebenproducten getrennt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether bekommt man das Oxyd rein in farblosen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 121°.

0,2287 g gaben 0,6134 CO_2 und 0,1345 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	73,04	73,11
H	6,52	6,53.

A. Michaelis und Link **) stellten das entsprechende Diphenyläthylphosphin ebenfalls dar, eine farblose, bei 293° siedende Flüssigkeit von intensivem Geruch.

Diphenylisoamylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_2C_5H_{11}PO$. — Seine Darstellung ist dieselbe wie der beiden vorigen Oxyde. Auf 4,5 Th. Phenylisoamylphosphoniumjodid kommen 1,5 Th. Silberoxyd. Es ist zweckmäfsig, die Umsetzung in alkoholischer Lösung auszuführen, weil das gebildete Oxyd in Wasser sehr schwer lös-

*) Diese Annalen **207**, 210.

) Daselbst **207, 210.

lich ist. Von anhängenden Verunreinigungen befreit man es ebenfalls durch Lösen in Benzol und Aether. Das analysirte Oxyd wurde aufserdem noch aus viel kochendem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten in kleinen weifsen, sternförmig gruppirten Nadeln abscheidet, umkrystallisirt.

0,2441 g gaben 0,6744 CO_2 und 0,1709 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	75,00	75,33
H	7,72	7,78.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 96 und 97°.

Triphenylphosphin und Alkylenbromide und -jodide.

Während sich in der Fettreihe und bei denjenigen aromatischen Phosphinen, welche noch Alkylreste enthalten, 1 Mol. Alkylenbromid mit 1 oder 2 Mol. des tertiären Phosphins zu vereinigen vermag, existiren beim Triphenylphosphin nur Verbindungen von 2 Mol. Phosphin mit 1 Mol. Alkylenbromid oder -jodid. Von Gleichmann und dem Einen von uns sind solche Verbindungen unter Anwendung von Methylenjodid und Aethylenbromid dargestellt worden, die, obgleich schon früher kurz angeführt *), hier der Vollständigkeit halber etwas ausführlicher beschrieben werden sollen.

Methylenhexaphenyldiphosphoniumjodid,

$J(C_6H_5)_3PCH_2P(C_6H_5)_3J$. — Dieses Salz wird durch Auflösung von Triphenylphosphin in Methylenjodid erhalten. Ist die Lösung sehr gesättigt, so fällt es durch Aether theilweise aus; zweckmäfsiger ist es, das überschüssige Methylenjodid zu verdunsten und die zurückgebliebene Masse aus Alkohol oder viel Aether umzukrystallisiren. Das Jodid bildet alsdann glänzende Nädelchen; es ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leichter löslich, wird bei 190° gelb und schmilzt unter Schwärzung bei 230 bis 231°.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 803.

0,3420 g gaben 0,2015 Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	32,07	31,84.

Aethylenhexaphenyldiphosphoniumbromid,

$Br(C_6H_5)_3PC_2H_4P(C_6H_5)_3Br$. — Es entsteht entsprechend der vorhergehenden Verbindung durch Auflösen von Triphenylphosphin in Aethylenbromid. Da es in Aether etwas löslich ist, so läfst es sich nicht aus der Lösung in Aethylenbromid oder Alkohol ausfällen. Verdunstet man die Lösungsmittel, so bleibt es als farb- und geruchloses, krystallinisches Pulver zurück. In Wasser ist es schwer löslich; es schmilzt erst über dem Siedepunkt der concentrirten Schwefelsäure.

0,300 g lieferten mit Silberoxyd digerirt 0,1579 Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	22,47	22,39.

Triphenylbenzylphosphoniumchlorid und Derivate desselben.

Benzylchlorid verbindet sich leicht mit Triphenylphosphin zu dem aus Wasser schön krystallisirenden Triphenylbenzylphosphoniumchlorid $(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)Cl$. In diesem Chlorid ist das Chlor durch andere Halogene wie durch Säurereste leicht ersetzbar. Man gelangt so zu einer Reihe durch Krystallisationsvermögen ausgezeichneter Verbindungen, welche im Folgenden näher besprochen werden sollen. Im Allgemeinen kommt diesen Additionsproducten die Eigenschaft zu, durch Kochen mit Natronlauge in ein entsprechendes Natriumsalz, Toluol und Triphenylphosphinoxyd, zu zerfallen; z. B.:

$$(C_6H_5)_3P\langle\begin{matrix}CH_2\cdot C_6H_5\\Cl\end{matrix} + NaOH = NaCl + C_6H_5\cdot CH_3 + (C_6H_5)_3PO.$$

Hier ist also der Benzylrest leichter abspaltbar als der Phenylrest. Das bei verschiedenen derartigen Zersetzungen erhaltene Triphenylphosphinoxyd zeigte, aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, den richtigen Schmelzpunkt 153 bis 154°; das abdestillirte, mit Chlorcalcium getrocknete Toluol

den Siedepunkt 110°. Sämmtliche Verbindungen haben einen intensiv bitteren Geschmack.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dafs Chlorbenzol und Triphenylphosphin im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, selbst bei hohen Temperaturen, wie 250°, nicht aufeinander einwirken.

Triphenylbenzylphosphoniumchlorid, $(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)Cl + H_2O$. — Erwärmt man Triphenylphosphin mit Benzylchlorid, so löst sich ersteres anfangs klar auf; bei weiterem Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich plötzlich und bei gröfseren Mengen unter heftiger Reaction das Additionsproduct in kleinen weifsen Krystallen aus, wodurch häufig die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt. Das Chlorid wird durch Auswaschen mit Aether, worin es unlöslich ist, sofort rein erhalten.

0,5049 g gaben mit salpetersaurem Silber 0,1859 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	9,11	9,09.

In Alkohol wie in Wasser ist die Verbindung leicht löslich; aus letzterem scheidet sie sich in rhombischen, an der Luft verwitternden Krystallen aus, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Die Bestimmungen fielen im Allgemeinen etwas zu niedrig aus.

0,5998 g der schnell getrockneten Substanz nahmen bei 100 bis 130° um 0,0251 ab.

	Berechnet	Gefunden
$1H_2O$	4,42	4,18.

Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch, nämlich zwischen 287 und 288° und wurde im Paraffinbad bestimmt. Es ist nöthig, das Capillarröhrchen mit der zu schmelzenden Substanz erst bei ziemlich hoher Temperatur in das Paraffinbad zu tauchen, weil der Körper durch langsames Erhitzen sich bräunt und unter Zersetzung niedriger schmilzt. Das eben Gesagte bezieht sich auch auf die folgenden hoch schmelzenden Verbindungen.

Triphenylbenzylphosphoniumbromid, $(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)Br$. — Aus einer concentrirten wässerigen Lösung des Triphenylbenzylphosphoniumchlorids scheidet sich das Bromid auf Zusatz von concentrirter Bromkaliumlösung als weifser krystallinischer Niederschlag aus. Es ist in Wasser bedeutend schwerer löslich als das Chlorid, jedoch immer noch in ziemlicher Menge, und kann man daher aus der Mutterlauge noch solches durch Eindampfen erhalten. In Alkohol löst es sich leicht und scheidet sich beim Verdunsten dieser Lösung in prismatischen Krystallen aus. Schmelzpunkt 274 bis 275°.

0,4926 g der aus Alkohol krystallisirten Substanz gaben 0,2104 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	18,47	18,17.

Triphenylbenzylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3P(CH_2 . C_6H_5)J$. — Diese Verbindung ist nur noch wenig in Wasser löslich und wird durch Fällen einer wässerigen Lösung des Chlorids mit Jodkalium dargestellt. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, welche an der Luft leicht etwas gelblich werden und bei 253° schmelzen.

0,3453 g gaben, in Wasser und Alkohol gelöst, mit $AgNO_3$ 0,169 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	26,45	26,44.

Triphenylbenzylphosphoniumnitrat, $(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)NO_3$. — Freie Salpetersäure wie salpetersaure Salze fällen aus dem Chlorid in wässeriger Lösung das Nitrat, welches in salpetersäurehaltigem Wasser schwieriger löslich ist als in reinem. In 304,27 Th. Wasser von 15° löst sich ein (1) Th. Nitrat. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure bringen keine weitere Fällung hervor. Aus heifsem Wasser krystallisirt das Nitrat beim Erkalten in langen weifsen Nadeln, aus Alkohol mit Zusatz von etwas Wasser in farblosen, glänzenden Prismen. Es schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 203°,

während durch längeres Erhitzen auf 190 bis 200° Zersetzung und folglich früheres Schmelzen stattfindet.

0,2738 g gaben 0,728 CO_2 und 0,1331 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	72,29	72,51
H	5,30	5,40.

Triphenylbenzylphosphoniumpikrat,

$(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)OC_6H_2(NO_2)_3$. — Pikrinsäure bringt sogleich in der wässerigen Lösung von Triphenylbenzylphosphoniumchlorid einen orangegelben Niederschlag hervor, welcher gut ausgewaschen und getrocknet wird. Derselbe entspricht der obigen Formel und krystallisirt aus kochendem Eisessig in langen goldgelben Nadeln.

0,2678 g krystallisirte Substanz, über concentrirter Schwefelsäure und gelöschtem Kalk getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,6316 CO_2 und 0,1032 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	64,03	64,32
H	4,13	4,28.

Schmelzpunkt 148°. In Wasser und Alkohol ist die Verbindung kaum löslich.

Triphenylbenzylphosphoniumdichromat,

$[(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)]_2Cr_2O_7$. — Das Dichromat wird durch Versetzen einer wässerigen Chloridlösung mit doppeltchromsaurem Kalium (oder Chromsäure) als gelbrother Niederschlag erhalten. Neutrales chromsaures Kalium bewirkt keine Fällung.

0,2492 g gaben 0,592 CO_2 und 0,1082 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	65,00	64,79
H	4,77	4,82.

Aus heifsem Eisessig krystallisirt das Dichromat in rothen Nadeln, welche sich an der Luft bräunen. In Wasser ist es nicht, in Alkohol wenig löslich; beim Kochen mit letzterem zersetzt es sich unter Bildung von grünem Chromoxydhydrat. Der Schmelzpunkt ist nicht bestimmbar; auf 172 bis 174° im

Capillarröhrchen erhitzt, schwärzt sich die Substanz und entwickelt weifse Dämpfe; zugleich tritt Geruch nach Benzaldehyd auf, verbunden mit Bildung eines destillirbaren krystallinischen Stoffs (vielleicht $(C_6H_5)_3PO$).

Triphenylbenzylphosphoniumsulfocyanat, $(C_6H_5)_3P(CH_2C_6H_5)SCN$. — Durch Rhodankalium wird aus der Chloridlösung das Sulfocyanat als weifser krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Derselbe ist leicht in Alkohol, schwierig in heifsem Wasser löslich, aus diesem in langen Nadeln, aus jenem in glänzenden, farblosen Prismen krystallisirend. Schmelzpunkt 189°.

0,5667 g gaben 17,3 cbcm N bei 17,5° und 757 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
N	3,40	3,53.

Nitro- und Amidoderivate des Triphenylphosphinoxyds.

Die bis jetzt beschriebenen Derivate des Triphenylphosphins sind im Allgemeinen solche, welche sich auch bei den Phosphinen der Fettreihe mehr oder weniger leicht erhalten lassen.

Die jetzt zu beschreibenden Nitro- und Amidoderivate sind jedoch den aromatischen Phosphinen eigenthümlich, da die Einführung der Nitrogruppe in die Phosphine der Fettreihe nicht oder doch nur sehr schwierig ausführbar wäre. Wie schon erwähnt, entsteht aus dem Triphenylphosphin durch rauchende Salpetersäure nur das Nitrat des Oxyds. Die Einführung von Nitrogruppen in den Benzolkern gelingt blofs bei Anwendung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, wobei gleichzeitig eine Oxydation des Triphenylphosphins stattfindet. Daher ist es vortheilhafter, das Oxyd resp. Hydroxyd direct zu nitriren. Wie es fast immer beim Nitriren von einfach substituirten Benzolen der Fall ist, so bekommt man auch hier zwei isomere Nitro-

derivate, welche, ebenfalls nach der allgemeinen Regel, wahrscheinlich den Para- und Orthoverbindungen zuzurechnen sind. Und zwar dürfte die NO_2-Gruppe bei dem einen, in reichlicher Menge entstehenden, krystallisirbaren, hoch schmelzenden Nitroproduct in der Para-, bei dem anderen harzigen und niedrig schmelzenden in der Orthostellung zum Phosphor sich befinden. Diese Vermuthung gewinnt an Wahrscheinlichkeit (wenigstens für die vermeintliche Paraverbindung) durch die leichte Bildung eines krystallisirbaren Triparatrinitrotriphenylphosphorsäureesters *) $PO(OC_6H_4NO_2)_3$, welcher durch Nitriren von Triphenylphosphorsäureester ausschliefslich entsteht und sich von dem Trinitrotriphenylphosphinoxyd durch Mehrgehalt von drei Sauerstoffatomen unterscheidet. Rapp hat den Ester auch synthetisch aus $POCl_3$ und Paranitrophenolkalium erhalten. Vielleicht kann man dementsprechend durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Paranitrochlorbenzol und Phosphorchlorür ein Paranitrophenylphosphin und, da dasselbe sich ohne Zweifel leicht oxydiren lassen wird, das $(C_6H_4NO_2)_3PO$ darstellen. Letzteres müfste dann mit dem von uns aufgefundenen Trinitrotriphenylphosphinoxyd identisch sein, vorausgesetzt natürlich, dafs hier wirklich eine Paraverbindung vorläge. Auch im verneinenden Fall dürfte sich immerhin auf dem angedeuteten Weg die Stellung der NO_2-Gruppen zum Phosphor ermitteln lassen.

Trinitrotriphenylphosphinoxyd,
$(C_6H_4NO_2)_3PO$.

Trägt man 5 Th. Triphenylphosphinhydroxyd allmählich in ein kühl gehaltenes Gemisch von 10 Th. rauchender Salpetersäure und 25 Th. concentrirter Schwefelsäure mit der Vorsicht ein, dafs die Temperatur 15 bis 20° nicht

*) M. Rapp, diese Annalen **224**, 163.

übersteigt und giefst dann die erhaltene Lösung unter fortwährendem Umrühren in viel kaltes Wasser, so scheidet sich ein citronengelber Körper in reichlicher Menge ab. Derselbe besteht aus einem Gemenge zweier Nitroderivate, deren verschiedene Löslichkeit in Alkohol vortheilhaft zu ihrer Trennung benutzt werden kann. Man extrahirt deshalb den gut mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag so lange mit kochendem Alkohol, bis letzterer nur noch schwach gelblich gefärbt abläuft. Der Alkohol nimmt das eine Nitrophosphinoxyd, welches von intensiv gelber Farbe und harziger Beschaffenheit ist, auf, während das andere, vorwiegend gebildete, in Gestalt eines gelblich weifsen, krystallinischen Pulvers zurückbleibt. Die Ausbeute an diesem letzteren nitrirten Phosphinoxyd beträgt 85 bis 90 pC. der theoretischen. Dasselbe wird durch Auflösen in siedendem Eisessig und Versetzen der Lösung mit dem ungefähr vierfachen Volumen Alkohol in gelblichen, länglichen Blättchen erhalten, die durch wenig, zur Lösung ungenügenden Eisessig, oder durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem, mit oder ohne Alkoholzusatz, fast weifs werden und der Formel eines Trinitrotriphenylphosphinoxyds entsprechen.

0,3095 g gaben 0,5931 CO_2 und 0,0858 H_2O.
0,3527 g „ 30,25 cbcm N bei 15° und 754 mm Barometerstand.
0,5432 g „ 0,1423 $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden
C	52,30	52,21
H	2,90	3,06
N	10,17	10,00
P	7,50	7,31.

Von kaltem Eisessig wird das Trinitrotriphenylphosphinoxyd schwer, leichter von heifsem aufgenommen; allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln gegenüber verhält es sich dagegen sehr indifferent. Mit Natronlauge gekocht, wird es nicht verändert. Es schmilzt bei 242° und verpufft bei höherer

Temperatur. Wenn auch in reinem Zustand farblos, so ist die Verbindung doch gewöhnlich durch Spuren des in Alkohol löslichen isomeren Derivats, welche sich schwierig entfernen lassen, etwas gelblich gefärbt.

Die eben angeführte, in Alkohol leicht lösliche Substanz ist ohne Zweifel ein isomeres Trinitroproduct. Dasselbe konnte seiner harzigen Natur wegen nicht rein dargestellt werden und die Analysen gaben daher nur annähernd richtige Zahlen. Wir erhielten es durch Eindampfen der alkoholischen Flüssigkeiten auf dem Wasserbad, nachdem der meiste Alkohol vorher abdestillirt war, als braungelbes Harz. Durch wiederholtes Auflösen in Chloroform liefs es sich von anhängendem krystallisirbarem Nitrophosphinoxyd befreien. So gereinigt, wurde es nochmals in Chloroform gelöst, die Lösung mit dem 10 bis 15 fachen Volumen Alkohol versetzt und erwärmt, bis sie klar geworden war. Nach 12 stündigem Stehen hatte sich ein dunkles Harz am Boden des Gefäfses abgesetzt, welches entfernt wurde. Aus der Lösung selbst wurde dann die Verbindung durch Eindampfen als braungelbe, durchsichtige, beim Erkalten fest werdende, colophoniumähnliche Masse erhalten, welche zerrieben ein orangegelbes Pulver gab.

0,2975 g über H_2SO_4 getrocknet gaben 25,2 cbcm N bei 23° und 752 mm Barometerstand.

0,2195 g über H_2SO_4 getrocknete Substanz gaben 0,4324 CO_2 und 0,0568 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	52,30	53,72
H	2,90	2,87
N	10,17	9,48.

Der Schmelzpunkt liegt ungefähr zwischen 66 und 68°. In Eisessig ist diese isomere Nitroverbindung ziemlich leicht, etwas auch in Wasser, nicht in Aether und Petroleumäther löslich.

In der Hoffnung, ein krystallisirbares, besser zu unterscheidendes Amid zu bekommen, versuchten wir die Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure in einer Lösung von Eisessig zu reduciren. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff gab die Flüssigkeit auf Zusatz von concentrirter Natronlauge allerdings einen grünlichen, harzigen, in Alkohol mit gelbgrüner Fluorescenz, in Säuren mit rother Farbe löslichen Niederschlag, aus welchem sich jedoch keine Krystalle isoliren liefsen.

Triamidotriphenylphosphinoxyd, $(C_6H_4NH_2)_3PO$. — Die Nitrogruppen des krystallisirbaren nitrirten Triphenylphosphinoxyds kann man leicht durch Amid ersetzen. In einen, 30 Th. Zinn und etwa 100 bis 150 Th. mäfsig concentrirte Salzsäure enthaltenden Kolben werden 10 Th. Nitroverbindung nach und nach ohne Erwärmen eingetragen, das Gemisch eine Zeit lang (am besten 12 Stunden) stehen gelassen und zuletzt erhitzt, bis die Nitroverbindung völlig, das Zinn zum gröfsten Theil verschwunden und eine abfiltrirte Probe mit Wasser klar mischbar ist *). Hierauf verdünnt man die filtrirte Lösung mit viel Wasser und entzinnt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und Entfernung des ausgeschiedenen Schwefelzinns. Aus der salzsauren Flüssigkeit scheidet sich dann die Base auf Zusatz eines grofsen Ueberschusses concentrirter *reiner* Natronlauge als weifslichgrauer krystallinischer Niederschlag ab. Es empfiehlt sich nicht, die salzsaure Lösung der Base vor dem Ausfällen einzudampfen, weil letztere dabei leicht dunkel gefärbt wird. Den erhaltenen Niederschlag wäscht man mit Wasser gut aus (falls er bräunlich sein sollte, auch mit etwas kaltem Alkohol) und krystallisirt ihn am besten aus kochendem Alkohol um,

*) Anfänglich trugen wir (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 923) in ein kochendes Gemisch von 1 Th. Nitroverbindung und circa 3 Th. Eisessig Zinn und concentrirte Salzsäure portionenweise ein; dieses Verfahren bietet jedoch keine besonderen Vortheile.

woraus er sich beim Erkalten in farblosen Prismen ausscheidet, welche 1 Mol. Alkohol enthalten, resp. ein Aethoxylhydroxyd $(C_6H_4NH_2)_3POC_2H_5 . OH$ darstellen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 bis 65 pC. der theoretischen. Aus den Aetznatron haltenden Mutterlaugen kann man durch Eindampfen noch etwas Amid gewinnen.

I. 0,254 g lufttrocken gaben 0,6033 CO_2 und 0,1467 H_2O.
II. 0,2655 g „ „ 0,6315 „ „ 0,1584 „

	Berechnet für $(C_6H_4NH_2)_3POC_2H_5 . OH$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	65,04	64,75	64,85
H	6,50	6,37	6,62.

Ueber concentrirter Schwefelsäure verliert die Base Alkohol nicht; derselbe geht jedoch bei 100 bis 110° vollständig fort und es bleibt Triamidotriphenylphosphinoxyd $(C_6H_4NH_2)_3PO$ zurück.

0,2078 g aus Alkohol krystallisirt, bei 100 bis 110° getrocknet, gaben 0,5084 CO_2 und 0,1072 H_2O.

0,1662 g ebenso gaben 18,7 cbcm N bei 15° und 746 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
C	66,87	66,72
H	5,57	5,73
N	13,03	12,98.

Verschiedene Bestimmungen der Abnahme bei 100° sprachen ebenfalls dafür, dafs die Base 1 Mol. Alkohol enthält.

I. 0,5312 g aus Alkohol kryst. verloren bei 100 bis 110° getrocknet 0,0659 g.
II. 0,1902 g desgleichen 0,0235.
III. 0,2498 g „ 0,0307.
IV. 0,5431 g „ 0,0681.

	Berechnet für $(C_6H_4NH_2)_3PO + C_2H_6O$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Gefunden IV.
C_2H_6O	12,46	12,40	12,35	12,29	12,53.

Da die Möglichkeit, dafs die Base mit $2^1/_2$ Mol. Wasser krystallisiren könne (wonach die berechnete Abnahme 12,23 pC. betragen müfste), nicht ganz ausgeschlossen war, so wurden einige Gramme der aus Alkohol krystallisirten Verbindung in einem kleinen Kölbchen auf circa 100 bis 130° erwärmt, wobei langsam Kohlensäure durchgeleitet wurde. Die übergegangene, in einer kleinen mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangene Flüssigkeit erwies sich durch die Leichtigkeit, mit der sie Jod auflöste, hauptsächlich aber durch die charakteristische Jodoformreaction als Alkohol.

In viel heifsem Wasser ist die Base löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen glänzenden, meist etwas röthlich gefärbten Blättchen aus. Vermuthend, dafs dieselben mit 1 Mol. Wasser krystallisirten resp. das Hydroxyd der Base wären, erhitzten wir eine kleine Menge anfangs auf 100 bis 110°, dann höher, konnten jedoch selbst bei 190° keine Abnahme constatiren. Eine Analyse ergab die Formel des wasserfreien Oxyds :

0,4371 g aus Wasser kryst., lufttr., gaben 1,0742 CO_2 und 0,2175 H_2O.

	Berechnet für $(C_6H_4NH_2)_3PO$	Gefunden
C	66,87	67,02
H	5,57	5,53.

Die Verbindung ist in Aceton leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, fast unlöslich in stark alkalihaltigem Wasser und den gewöhnlichen anderen Lösungsmitteln.

Ein Theil alkoholfreie Base löst sich in 140,21, ein Theil alkoholhaltige in 122,6 Th. Alkohol von 0,824 spec. Gewicht bei 15°. Oder 100 Th. Alkohol lösen 0,713 Th. alkoholfreie und 0,815 Th. alkoholhaltige Base.

Der Schmelzpunkt des Amids liegt bei 258°. Mit Säuren bildet es in Wasser sehr leicht lösliche Salze, welche beim Verdunsten des Wassers zu gummiartigen, schliefslich fest

und glasig werdenden Massen eintrocknen. Pikrinsäure erzeugt in der wässerigen Lösung der Salze einen citronengelben Niederschlag, der in der Wärme sich löst und beim Erkalten harzig wieder ausfällt. Die neutrale Lösung der salzsauren Base giebt mit Platinchlorid einen gelben, in Salzsäure leicht löslichen, sich beim Erhitzen zersetzenden Niederschlag. Quecksilberchlorid bewirkt eine weifse, in heifsem Wasser und Alkohol lösliche Fällung. Ein weifser Niederschlag entsteht ebenfalls mit salpetersaurem Wismuth; derselbe ist leicht in Ammoniak, wenig in heifsem Wasser, gar nicht in Alkohol löslich.

Das *Triacetyltriamidotriphenylphosphinoxyd*, $(C_6H_4NHCOCH_3)_3PO + H_2O$, wird leicht durch Kochen der Amidobase mit Essigsäureanhydrid erhalten. Auf Aetherzusatz scheidet es sich anfangs harzig, dann beim Reiben mit einem Glasstab als weifses Pulver ab, welches mit Aether ausgewaschen wird. Das Anilid krystallisirt aus wässerigem Alkohol oder verdünnter Essigsäure in kleinen warzenförmig gruppirten Krystallen mit 1 Mol. Wasser. Letzteres geht beim Erhitzen auf 100 bis 110° gröfstentheils, vollständig jedoch erst bei 130 bis 150° fort.

I. 0,532 g umkrystallisirt nahmen bei 100 bis 150° 0,0201 ab.
II. 0,3457 g nahmen 0,01361 ab.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
1 H_2O	3,85	3,78	3,93.

Die mit der getrockneten Substanz ausgeführten Analysen gaben keine guten Resultate, weil wahrscheinlich beim Trocknen in Folge der hohen Temperatur sich etwas Substanz zersetzt. Dagegen wurden bei einer Verbrennung der lufttrockenen Verbindung sofort richtige, für die obige Formel stimmende Zahlen erhalten.

0,2089 g lufttrocken gaben 0,4721 CO_2 und 0,107 H_2O.

	Berechnet für $(C_6H_4NHCOCH_3)_3PO + H_2O$	Gefunden
C	61,67	61,63
H	5,57	5,69.

Die Acetylverbindung schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 186 bis 187°. Sie ist in Aether und Wasser nicht, in Alkohol und Eisessig dagegen leicht löslich.

Tribenzoyltriamidotriphenylphosphinoxyd, $(C_6H_4NHCOC_6H_5)_3PO + H_2O$. — Das Benzoylderivat der Base bildet sich durch längeres Kochen derselben mit Benzoylchlorid, wobei das Amid sich unter reichlicher Salzsäureentwicklung auflöst. Auf Aetherzusatz scheidet sich die Verbindung zuerst harzig aus, beim Reiben wird sie pulverig. Nach wiederholtem Auswaschen mit Aether, Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser erhält man sie als weifses, mikrokrystallinisches Pulver mit 1 Mol. H_2O. In deutlichen Krystallen war sie aus keinem ihrer Lösungsmittel zu bekommen.

0,2281 g bei 100 bis 110° getr. gaben 0,6163 CO_2 und 0,0948 H_2O.

	Berechnet für $(C_6H_4NHCOC_6H_5)_3PO$	Gefunden
C	73,70	73,73
H	4,72	4,62.

I. 0,3822 g nahmen bei 100 bis 110° 0,0114 ab.

II. 0,3562 g „ 0,0104 ab.

	Berechnet für $(C_6H_4NHCOC_6H_5)_3PO + H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	2,75	2,98	2,92.

Die Verbindung schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 166 bis 168°*). In Eisessig, Essigäther, Chloroform, Alkohol ist sie leicht, etwas schwieriger in Benzol, kaum in Wasser, gar nicht in Aether löslich.

Methylirtes Triamidotriphenylphosphinoxyd. — Durch mehrstündiges Erhitzen des Amids mit überschüssigem Jod-

*) In Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 923 als Schmelzpunkt irrthümlich 180° angegeben.

methyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° wurde das jodwasserstoffsaure Salz einer methylirten Base als röthlich-gelbe, dickflüssige Masse erhalten, welche in kaltem Wasser unter Zurücklassung von etwas Harz löslich war. Die freie Base schied sich auf Zusatz von Ammoniak aus der wiederholt filtrirten *klaren* Lösung in Form eines weifsen, sich harzig zusammenballenden und an der Luft bräunlich werdenden Niederschlags aus und wurde in Alkohol aufgelöst. Der kalten Lösung wurde dann so viel ammoniakalisches Wasser zugesetzt, als mit ihr ohne bleibende Trübung mischbar war, worauf sich weifse nadelförmige Krystalle in nicht reichlicher Menge nach längerem Stehen absetzten. Der Schmelzpunkt derselben war nicht genau zu beobachten, da die Krystalle lange vor dem Schmelzen erweichten. Analysen der zwischen 182 und 186° schmelzenden Krystalle ergaben (nach dem Trocknen bei 100 bis 110°) Zahlen, die am besten auf eine vierfach methylirte Base stimmten :

	Berechnet für $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2POC_6H_4NH_2$	Gefunden
C	69,65	69,84
H	6,86	6,91
N	11,08	11,34.

Durch Erhitzen des Triamidotriphenylphosphinoxyds mit einem Gemisch von Jodmethyl und Methylalkohol und Behandeln des Products, wie vorhin angegeben, wurden dagegen Krystalle erhalten, die bei 150 bis 152° schmolzen und nahezu der Zusammensetzung $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3PO + C_2H_5OH$ entsprachen.

0,2376 g lufttrocken gaben 0,6055 CO_2 und 0,1706 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	68,87	69,50
H	7,94	7,97.

0,2330 g der Krystalle nahmen bei 100 bis 110° 0,0222 ab.

	Berechnet	Gefunden
$C_2H_5.OH$	10,15	9,52.

Bei erneuerter Darstellung wurden bei 149 bis 152° schmelzende Krystalle erhalten, welche nach der Verbrennung die alkoholfreie, sechsfach methylirte Verbindung darstellten :

	Berechnet	Gefunden
C	70,76	70,48
H	7,37	7,50.

Aus der Mutterlauge schieden sich dagegen Krystalle ab, welche wieder 1 Mol. Alkohol enthielten (gef. 68,73 pC. C und 7,79 pC. H). Es entsteht also durch Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf die Amidobase die sechsfach methylirte Base, die aus Alkohol je nach den Umständen mit oder ohne Alkohol krystallisirt.

Hexabromtriamidotriphenylphosphinoxyd,

$(C_6H_2Br_2NH_2)_3PO$. — Während Jod unter gewöhnlichen Umständen weder in der Kälte noch in der Wärme auf das Triamidotriphenylphosphinoxyd einwirkt, erzeugt Chlorwasser in der salzsauren Lösung des Amids einen braunen, Bromwasser einen weifslichen Niederschlag.

Die auf letztere Weise entstehende Verbindung haben wir einer näheren Untersuchung unterzogen. Durch Auflösen des Amids in salzsäurehaltigem Wasser und Versetzen der heifsen Lösung mit überschüssigem Bromwasser erhält man eine bromirte Base als weifslichen, stets etwas röthlichgrau gefärbten Niederschlag. Die überstehende, von freiem Brom gelb gefärbte Flüssigkeit wird mit schwefliger Säure entfärbt, der Niederschlag mit heifsem Wasser gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Er entsprach der Formel eines sechsfach bromirten Amids.

0,6224 g über Schwefelsäure getrocknet gaben mit reinem Aetzkalk geglüht u. s. w. 0,8848 AgBr.

	Berechnet für $(C_6H_2Br_2NH_2)_3PO$	Gefunden
6 Br	60,22	60,41.

Verschiedene Analysen, welche mit einem Präparat ausgeführt wurden, das aus *kalter* Lösung des salzsauren Amids

mit in Eisessig gelöstem Brom gefällt war, gaben etwas zu niedrige Zahlen. Bromirt man die Base direct in alkoholischer Lösung und fällt dann mit Wasser aus, so erhält man das Bromid zwar rein weifs, doch fallen die Brombestimmungen circa 5 pC. zu niedrig aus.

Beim Erhitzen auf 100 bis 130° nimmt die Verbindung fortwährend um ein Geringes ab und scheint demnach partielle Zersetzung zu erleiden. In Alkohol ist sie leicht mit röthlicher Farbe löslich und krystallisirt daraus schwierig in kleinen, undeutlichen, röthlichen Blättchen. Das Bromid löst sich in Säuren auf und wird durch Wasser wieder ausgefällt; es hat also nur noch schwach basischen Charakter. Es ist leicht in Aceton, wenig in Aether und Benzol löslich und schmilzt, im Röhrchen erhitzt, unter Zersetzung und Entwicklung von weifsen Dämpfen. Der Schmelzpunkt ist daher nicht genau bestimmbar; er liegt bei etwa 205 bis 206°.

Siebente Abhandlung: **Ueber die Anilide der Orthophosphorsäure**; von *Denselben.*

Mit dem Triamidotriphenylphosphinoxyd ist das schon vor mehr als dreifsig Jahren von Hugo Schiff*) dargestellte Anilid der Orthophosphorsäure isomer. Da diese Verbindung von Schiff nur oberflächlich beschrieben ist, so hielten wir eine nähere Untersuchung für nicht uninteressant.

Orthophosphorsäureanilid, $PO(NHC_6H_5)_3$.

Hugo Schiff stellte diesen Körper durch Zusammenbringen von Phosphoroxychlorid mit Anilin dar, wobei das

*) Diese Annalen **101**, 302.

Gemisch rasch unter starker Erhitzung zu einer festen Masse erstarrte. Er erwärmte dann noch, zog die weifse Masse mit Wasser aus, um salzsaures Anilin zu entfernen und constatirte durch eine Phosphorbestimmung des Rückstands die stattgefundene Bildung eines Anilids der Phosphorsäure. Der Körper ist nach Schiff's Angaben leichter zersetzbar wie das ebenfalls von diesem dargestellte Triphosphamid (a. a. O.) und wird durch Schmelzen mit Aetzkali in phosphorsaures Kalium und Anilin übergeführt.

Uns im Wesentlichen an obige Angaben haltend, stellten wir durch Vermischen von 55 Th. Anilin und 16 Th. Phosphoroxychlorid das Anilid dar. Man giefst das Anilin langsam und in kleinen Portionen zu dem Phosphoroxychlorid, wobei Zischen und bedeutende Temperaturerhöhung eintritt und erwärmt zuletzt die zähe, fast feste Masse über der directen Flamme.

Nach dem Erkalten wird der röthlichweifse harte Körper zerrieben und erst gut mit Wasser, um das gebildete salzsaure Anilin zu entfernen, dann mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen. Aus kochendem Alkohol, worin es ziemlich schwierig löslich, scheidet sich das Anilid dann beim Erkalten in langen, dünnen, glänzend weifsen, sternförmig gruppirten Nadeln, oder auch in compacten prismatischen Krystallen aus, deren anfänglich röthliche Färbung beim Umkrystallisiren verschwindet. Die erstere Krystallform bekommt man meist aus concentrirten, die letztere aus verdünnten Lösungen. Beim Liegen an der Luft werden die Nadeln matter und verlieren ihren Glanz, als ob sie verwitterten, eine Erscheinung, welche vielleicht auf Aenderung der Krystallform beruht, da die Verbindung weder mit Alkohol noch Wasser krystallisirt. Ein Gewichtsverlust findet daher beim Erhitzen auf 100 bis 110° nicht statt.

0,2422 g lufttrocken gaben 0,5946 CO_2 und 0,124 H_2O.

	Berechnet für $PO(NHC_6H_5)_3$	Gefunden
C	66,87	66,95
H	5,57	5,68.

Der Schmelzpunkt des Anilids liegt bei 208°. Herr Prof. Dr. Arzruni ist so freundlich gewesen, die Krystalle des Anilids zu bestimmen und machte uns folgende Mittheilungen:

Farblose, stark glänzende und stark lichtbrechende sechsseitige Tafeln des *rhombischen* Systems.

Die vorliegenden Krystalle haben gerundete oder stark ausgehöhlte Flächen und gestatten keine genauen Messungen. Sie sind offenbar zu lange in Berührung mit der Mutterlauge geblieben, welche sie bei Temperaturschwankungen theilweise wieder aufgelöst hat.

Beobachtet wurden die Gestalten: (010), welche den tafelartigen Habitus bedingt; (110), (211) und (025), welch letztere Form nicht an allen Krystallen oder nur einseitig auftritt und, wie (211), sich schlecht zum Messen eignet.

Die Winkelwerthe sind daher nur als approximative anzusehen, obwohl sie als Mittel an einer grofsen Zahl von Krystallen gewonnen wurden.

	Gemessen *)	Berechnet
110 . $1\bar{1}0$	*58°30′	—
110 . 010	60°46′	60°45′
211 . $\bar{2}11$	83°37′	81°32′
211 . $2\bar{1}1$	21°30½′	21°48′
010 . 211	*79°6′	—
110 . 211	47°52′	46°10′
010 . 025	57°14′	57°12′
025 . $0\bar{2}5$	64°39′	65°36′.

*) Vgl. S. 301 und 312 Anmerkung.

Als Axenverhältnifs ergab sich aus den mit * bezeichneten Werthen :

$$a : b : c = 0{,}5575 : 1 : 0{,}2578.$$

Die Ebene der optischen Axen ist (100); die eine Mittellinie ist die Axe b. Wahrscheinlich ist es die zweite, denn natürliche Platten nach (010) zeigen nur Büschel, die symmetrisch in der Richtung der Verticalaxe gelegen sind, aber keine Axenaustritte. Die erste Mittellinie wäre demnach die Verticalaxe c. Um den spitzen Axenwinkel zu sehen, eigneten sich die Krystalle nicht und sind dieselben zu dünn und brüchig, um mit Vortheil zur Herstellung geeigneter Platten verwendet werden zu können.

Das Anilid ist in verdünnter wie concentrirter Salzsäure, in Natronlauge und Wasser unlöslich, wenig löslich in Aether, Chloroform, Benzol und kaltem Alkohol, leichter in heifsem Alkohol und sehr leicht in Aceton und Eisessig. Es kann mit verdünnter und concentrirter, wässeriger oder alkoholischer Salzsäure gekocht werden, ohne sich zu zersetzen, ist also ein sehr beständiger Körper. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht giebt das Filtrat keine Reaction auf Phosphorsäure; verjagt man aber durch fortgesetztes Kochen im Reagensglas den Alkohol, so erhält man beim Erkalten eine in Wasser lösliche geschmolzene Masse, deren Lösung auf Zusatz von Säuren einen weifslichen Niederschlag giebt; das Filtrat reagirt aufserdem auf Phosphorsäure. Es werden hier, je nach der Dauer der Einwirkung, wahrscheinlich $PO.OK(C_6H_5NH)_2$, $PO.(OK)_2C_6H_5NH$, $PO(OK)_3$, also die Kaliumsalze von Anilido- oder reiner Phosphorsäure gebildet. Während das Anilid gegen Salzsäure und gegen Alkalien so sehr beständig ist, wird es durch oxydirende Substanzen leicht zersetzt. So entsteht durch concentrirte Salpetersäure sogleich Phosphorsäure und Nitranilin unter Rothfärbung der Flüssigkeit; auch schon durch Kochen mit Eisenchlorid wird Zersetzung bewirkt.

Orthophosphorsäurehexabromanilid, $PO(NHC_6H_3Br_2)_3$. — Wie in dem Amid des Triphenylphosphinoxyds durch Brom sechs Wasserstoffatome sich direct substituiren lassen, so bildet das Anilid der Orthophosphorsäure ebenfalls eine sechsfach bromirte isomere Verbindung. Dieselbe entsteht beim Kochen des Anilids mit überschüssigem Brom unter Wasser, oder auch durch Bromiren des in Eisessig gelösten Anilids. Das überschüssige Brom wird durch Erwärmen verjagt und das abfiltrirte unlösliche Bromid wiederholt mit Alkohol ausgekocht, um es von einer anhängenden röthlichen Substanz, welche sich bei der Darstellung gebildet hat, zu befreien. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man es aus kochendem Eisessig um, woraus es sich in langen, dünnen, seideglänzenden, weifsen Nadeln, welche häufig die Flüssigkeit breiartig erstarren machen, ausscheidet. Dieselben sind sehr biegsam und schmelzen, etwas bräunlich werdend, bei 252 bis 253°. Auf dem Filter gesammelt und getrocknet bilden diese Nadeln eine zusammenhängende, verfilzte, papierartige Masse und haben ein im Verhältnifs zum Volumen geringes Gewicht.

0,3535 g der aus Eisessig krystallisirten und über gelöschtem Kalk und Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben mit Aetzkalk geglüht 0,4997 AgBr.

	Berechnet für $PO(NHC_6H_3Br_2)_3$	Gefunden
Br	60,22	60,14.

Das Bromanilid der Orthophosphorsäure ist schwer löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, concentrirter Schwefelsäure. Von Alkohol und Aether wird es kaum, von Wasser und Petroleumäther gar nicht aufgenommen.

Es ist bemerkenswerth, dafs in der einen Bromverbindung der Eintritt von Brom den Schmelzpunkt erniedrigt, in der anderen um ungefähr eben so viel erhöht.

Dianilidoorthophosphorsäure, $PO.OH(NHC_6H_5)_2$. — Das Chlorid $POCl(NHC_6H_5)_2$ dieser Verbindung entsteht, wenn man

auf mit Aether verdünntes Phosphoroxychlorid Anilin einwirken läfst, oder auch durch directes Zusammenbringen von Anilin mit überschüssigem Phosphoroxychlorid. Letzterer Weg ist der zweckmäfsigere und deshalb von uns befolgt; wir haben jedoch vorgezogen, das leicht veränderliche Chlorid in die Säure überzuführen und diese zu untersuchen.

Zur Darstellung giefst man 2 Th. Anilin (4 Mol.) allmählich zu einem Theil Phosphoroxychlorid (1 Mol.) und erwärmt zuletzt über directer Flamme, bis die beinahe feste Masse wieder flüssig geworden ist. Es hat sich dann das Chlorid und salzsaures Anilin gebildet :

$$POCl_3 + 4C_6H_5NH_2 = PO(NHC_6H_5)_2Cl + 2C_6H_5NH_2.HCl.$$

Die noch heifse Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und die allmählich fest werdende Masse zerrieben und gut ausgewaschen, um alles salzsaure Anilin zu entfernen. Durch Behandlung des Rückstands mit Natronlauge, wobei das Chlorid in das dianilidophosphorsaure Natrium übergeht, während gebildetes neutrales Anilid als unlöslich zurückbleibt, und Versetzen der Lösung mit Salzsäure erhält man einen weifsen Niederschlag der freien Säure. Derselbe wird behufs Reinigung in wässerigem Ammoniak gelöst und aus der filtrirten *klaren* Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die so erhaltene Säure, ein weifsliches Pulver, wurde über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Sie wird von kaltem Wasser nicht verändert und ist darin unlöslich. Beim Erwärmen löst sie sich, jedoch nicht als solche, sondern unter Bildung von Anilin und Phosphorsäure. Noch schneller wird diese Zersetzung durch Säuren bewirkt. In alkalischen Flüssigkeiten ist sie dagegen als Salz sehr beständig. Eine solche Lösung kann lange gekocht werden, ohne dafs sich Phosphorsäure und Anilin bilden. Die Säure schmilzt bei 196 bis 197° unter Bräunung. Eine Phosphorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dafs die Substanz mit Salzsäure gekocht und aus

der schwach ammoniakalisch gemachten Lösung die gebildete Phosphorsäure mit Magnesiumgemisch gefällt wurde.

0,3912 g gaben 0,1744 $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $POOH(NHC_6H_5)_2$	Gefunden
P	12,45	12,50.

In Alkohol und Eisessig ist die Säure leicht, in Chloroform und Aether schwer, in Benzol nicht löslich. Versetzt man eine neutrale concentrirte Lösung ihres Ammonsalzes mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber, so entsteht ein weifser Niederschlag des Silbersalzes. Dasselbe ist aufser in verdünnter Salpetersäure oder verdünntem Ammoniak auch in reinem Wasser löslich und scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in Nadeln aus. An Luft und Licht bräunt es sich und wird zersetzt.

Eine Monoanilidoorthophosphorsäure $PO(NHC_6H_5)(OH)_2$ scheint nicht auf ähnliche Weise darstellbar zu sein. Wenigstens erhielten wir durch Einwirkung von Anilin auf einen grofsen Ueberschufs von Phosphoroxychlorid und Behandlung der erhaltenen Masse wie oben nur die Dianilidophosphorsäure neben salzsaurem Anilin.

Ueber das Verhalten einiger Nitrotoluidine gegen reducirende Substanzen;

von Dr. *F. Graeff.*

(Eingelaufen den 15. Mai 1885.)

Von Haarhaus *) ist zuerst 1865 aus dem m-Nitranilin durch Reduction der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam

*) Diese Annalen **135**, 162.

das Hydrazoanilin dargestellt, dann 1878 von Buckney *) auf gleiche Weise aus dem Nitrotoluidin $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{N}H_2$ ein Azoxytoluidin, Azotoluidin und Hydrazotoluidin. Dafs nicht alle Nitrobasen eine ähnliche Umsetzung erleiden, fand schon Haarhaus, der aus dem p-Nitranilin nur harzige Producte erhielt; auch mir gelang es nicht, aus diesem Nitranilin zur Untersuchung geeignete Verbindungen darzustellen. Dieselbe Beobachtung machte ich an einigen Nitrotoluidinen, welche nur harzige Producte lieferten, während eines ohne fafsbare Zwischenproducte sogleich in Toluylendiamin übergeführt wurde und nur ein einziges sich wie Buckney beobachtete verhielt.

An Stelle des Natriumamalgams läfst sich, wie ich beim m-Nitranilin fand, weingeistige Kalilösung und Zinkstaub zur Reduction anwenden. In eine concentrirte Lösung des m-Nitranilins in Alkohol von 95 pC. wird unter Erwärmen und Umschütteln abwechselnd Zinkstaub und alkoholische Kalilösung eingetragen, bis lebhafte Wasserstoffentwicklung eintritt, dann in eine grofse Menge heifsen Wassers filtrirt und die sich abscheidende, aus gelben Nadeln bestehende Krystallmasse aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute ist sehr gut und die Krystalle sind nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein.

Mit dem Hydrazoanilin sind schon vor acht Jahren von P. Gilbert einige Versuche ausgeführt, die ich zugleich mit einigen von mir angestellten hier kurz mittheilen will.

Oxalsaures Hydrazoanilin, $[C_6H_7N_2]_2H_2C_2O_4$ (wasserfrei). Es fällt auf Zusatz von Oxalsäure zur Lösung des salzsauren oder essigsauren Hydrazoanilins und krystallisirt aus der Lösung in heifsem starken Alkohol in fleischfarbenen

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1451.

Prismen. Es fängt schon bei 60° an sich zu zersetzen. In Wasser ist es sehr schwer löslich.

100 g Lösung enthielten nach 24 Stunden bei 13° 0,097 Salz.

0,226 g Salz lieferten 45,48 pC. $H_2C_2O_4$; berechnet 45,68 pC. $H_2C_2O_4$.

Wird die wässerige Lösung des Hydrazoanilins (Gilbert) oder besser die Lösung des schwefelsauren Salzes so lange mit Bromwasser vermischt, bis der Geruch desselben nicht mehr verschwindet, so werden 5 At. Brom aufgenommen. Die Verbindung ist in Wasser nicht, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich und krystallisirt aus starkem Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 150° schmelzen. Sind 5 At. Brom eingetreten, so mufs die Verbindung 65,96 pC. Br enthalten, gefunden wurden 65,83 pC. Br.

Hydrazoacetanilid, $\begin{matrix} C_6H_4(NH.C_2H_3O)NH \\ | \\ C_6H_4(NH.C_2H_3O)NH \end{matrix}$. — Aus der weingeistigen Lösung des Nitranilids wird diese Verbindung bei Behandlung mit Natriumamalgam gewonnen und scheidet sich beim Vermischen der Lösung mit Wasser in hellgelben feinen Nadeln ab, die bei 247° schmelzen. Gefunden wurden 18,6 pC. N, obige Formel verlangt 18,8 pC. N (Gilbert). Beim Eintragen von Hydrazoanilin in Essigsäureanhydrid findet zuerst stürmische Reaction statt, die zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbad noch einige Zeit unterhalten wird. Die beim Erkalten sich abscheidende gelbe krystallinische Substanz wird mit Wasser ausgewaschen und durch längeres Kochen mit starkem Alkohol am Rückflufskühler in Lösung gebracht, woraus sie in feinen Nadeln krystallisirt. Sie lösen sich in starker Salzsäure und werden aus der Lösung durch Ammoniak wieder abgeschieden.

0,3242 g lieferten 64,65 pC. C und 6,24 pC. H.

	Berechnet	Gefunden
C	64,43	64,65
H	6,09	6,24.

Das Hydrazoanilin erleidet beim Erhitzen mit englischer Schwefelsäure auf 180° oder mit Chlorsulfonsäure keine Veränderung, rauchende Schwefelsäure bewirkt sogleich Verkohlung.

Die von mir auf ihr Verhalten gegen Natriumamalgam und gegen Zinkstaub bei Gegenwart alkoholischer Kalilauge untersuchten Nitrotoluidine sind die folgenden :

1) $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}O_2.\overset{4}{N}H_2$, Schmelzpunkt 114°. — Es wurde nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg *) dargestellt. Natriumamalgam sowie Zinkstaub und Kalilauge führen es in alkoholischer Lösung, wenn diese auch sehr verdünnt ist, in das Toluylendiamin von dem Schmelzpunkt 88,5° über.

2) $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{3}{N}H_2$. — Ueber die Darstellung ist Beilstein und Kuhlberg **) zu vergleichen. Mit den erwähnten Reductionsmitteln liefert es nur harzige, nicht krystallisirende Producte.

3) $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{N}O_2$, Schmelzpunkt 127°. — Auch dieses wurde nach der Vorschrift von Beilstein und Kuhlberg ***) dargestellt. Wie das vorige Nitrotoluidin gab es nur harzige Producte.

4) $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}O_2$. — Dieses Nitrotoluidin kann durch Nitriren des o-Toluidins mit Salpeterschwefelsäure gewonnen werden, wie Collin und Nölting †) nachgewiesen haben. Es entsteht aber auch, wie ich fand, bei der Reduction des Dinitrotoluols $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{N}O_2$ vom Schmelzpunkt 70,5°. Wird dasselbe in der Kälte mit weingeistigem

*) Diese Annalen **155**, 24.

) Daselbst **158, 348.

***) Daselbst **158**, 345.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 269.

Schwefelammonium behandelt, so bildet sich ausschliefslich $C_6H_3\overset{1}{.}CH_3\overset{2}{.}NO_2\overset{4}{.}NH_2$ (Schmelzpunkt 77,5°) *); leitet man aber Schwefelwasserstoff in eine weingeistige, mit Ammoniak versetzte Lösung, welche dabei im Wasserbad so stark erwärmt wird, dafs der Weingeist langsam überdestillirt, so entsteht daneben das Nitrotoluidin $C_6H_3\overset{1}{.}CH_3\overset{2}{.}NH_2\overset{4}{.}NO_2$. Um beide von einander zu trennen, wird der nach Entfernung des Weingeists und Schwefelammoniums bleibende Rückstand wiederholt mit warmer sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen, welche das Nitrotoluidin $C_6H_3\overset{1}{.}CH_3\overset{2}{.}NO_2\overset{4}{.}NH_2$ aufnimmt, das andere Nitrotoluidin aber ungelöst läfst; letzteres wird in heifser concentrirterer Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist gereinigt.

Es verhält sich ganz ähnlich wie das von Buckney untersuchte, aus demselben Dinitrotoluol dargestellte Nitrotoluidin $C_6H_3\overset{1}{.}CH_3\overset{2}{.}NO_2\overset{4}{.}NH_2$ bei der Behandlung mit Natriumamalgam. Letzteres ist in diesem Falle dem Zinkstaub vorzuziehen, weil man die Reduction sehr langsam bewirken mufs, damit nicht sogleich die letzten Reductionsproducte, Hydrazotoluidin und Toluylendiamin, entstehen.

Azoxytoluidin, $\begin{matrix} C_6H_3\overset{1}{.}CH_3\overset{2}{.}NH_2\overset{4}{.}N \\ C_6H_3.CH_3.NH_2.N \end{matrix}\!\!>\!O$. — In die concentrirte alkoholische Lösung des Nitrotoluidins wird nach und nach Natriumamalgam in kleinen Portionen eingetragen und durch Abkühlung des Gefäfses jede Erwärmung möglichst vermieden; die alkalische Reaction der Flüssigkeit wird von Zeit zu Zeit mit Essigsäure abgestumpft. Man setzt das Eintragen des Natriumamalgams so lange fort, bis die Flüssigkeit

*) Beilstein und Kuhlberg, diese Annalen **155**, 14.

durch Ausscheidung gelber Krystalle des Azoxytoluidins erstarrt, filtrirt und reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist.

Aus Weingeist krystallisirt das Azoxytoluidin in langen seideglänzenden gelbrothen Nadeln, aus Wasser in intensiv gelben Nadeln. Bei 168° schmilzt es zu einem gelben Oel. In kaltem und heifsem Wasser ist es schwer, in starkem Alkohol und in verdünntem Alkohol in der Wärme und auch in Aether leicht löslich. In Säuren löst es sich leicht und bildet damit gut krystallisirende Salze.

100 g der wässerigen Lösung enthielten nach 48 Stunden bei 10° 0,018 Substanz.

0,237 g lieferten 65,23 pC. C und 6,55 pC. H.

0,1688 g „ 22,11 pC. N. (Diese und alle übrigen Stickstoffbestimmungen sind nach Dumas' Methode ausgeführt.)

	Berechnet	Gefunden
C	65,58	65,23
H	6,25	6,55
N	21,88	22,11.

Schwefelsaures Azoxytoluidin, $C_{14}H_{16}N_4O, H_2SO_4 + {}^1/_2 H_2O$. — In heifse verdünnte Schwefelsäure wird Azoxytoluidin eingetragen. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in gelblichweifsen feinen Nadeln heraus, die sehr leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser, fast nicht in Alkohol und Aether löslich sind.

100 g der wässerigen Lösung enthielten nach 24 Stunden bei 12° 0,137 Substanz.

1,33 g Salz lufttrocken verloren bei 130° 2,25 pC. H_2O; berechnet 2,44 pC. H_2O.

0,3765 g wasserfreies Salz lieferten 9,02 pC. S; berechnet 9,04 pC. S.

Chlorwasserstoffsaures Azoxytoluidin, $C_{14}H_{16}N_4O$, 2 HCl (wasserfrei). — Aus der Lösung des Azoxytoluidins in heifser Chlorwasserstoffsäure krystallisirt es in grauweifsen mikroskopischen Prismen; bessere Krystalle erhält man beim Verdunsten der concentrirten wässerigen Lösung über Schwefel-

säure. In heifsem und kaltem Wasser und in verdünntem Weingeist ist es leicht, in starkem Alkohol und in Aether schwer löslich.

0,2073 g lieferten 21,38 pC. Cl; berechnet 21,58 pC. Cl.

Die kalte Lösung dieses Salzes mit *Platinchlorid* vermischt giebt auf Zusatz von Alkohol und Aether einen lehmgelben, aus concentrisch gruppirten mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich in Wasser leicht wieder auflöst. Die Zusammensetzung ist $C_{14}H_{16}N_4O$, 2 HCl, $PtCl_4$.

0,4337 g lieferten 29,77 pC. Pt; berechnet 29,62 pC. Pt.

Bromwasserstoffsaures Azoxytoluidin, $C_{14}H_{16}N_4O$, 2 HBr. — Es wird wie die chlorwasserstoffsaure Verbindung dargestellt. Aus Wasser krystallisirt es in rothbraunen zu Büscheln vereinigten Nadeln, löst sich etwas schwerer in Wasser als das vorige Salz, ist auch leicht in verdünntem Weingeist, dagegen schwer in starkem Alkohol und nicht in Aether löslich.

0,4825 g lieferten 37,91 pC. Br; berechnet 38,25 pC. Br.

Salpetersaures Azoxytoluidin krystallisirt in schönen hellgelben Tafeln, die sich schwerer als die vorhin erwähnten Salze in Wasser lösen und durch Weingeist und Aether aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden werden.

Oxyazotoluidin, $\begin{matrix} C_6H_2 . HO . CH_3 . NH_2 . N \\ C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . N \end{matrix}$. — Dieselbe Atomumlagerung, welche Wallach u. Belli*) und Wilsing**) bei dem Azoxybenzol beobachteten, dafs nämlich der mit dem Stickstoff verbundene Sauerstoff sich mit 1 At. H zu Hydroxyl vereinigt, tritt auch bei der Behandlung des Azoxytoluidins mit concentrirter Schwefelsäure ein. — Läfst man die Lösung des Azoxytoluidins in 10 Th. englischer Schwefelsäure 24 Stunden in der Kälte stehen, so entsteht

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 525.

) Diese Annalen **215, 218.

beim Verdünnen mit Wasser kein Niederschlag und nach der Neutralisation mit Ammoniak fällt unverändertes Azoxytoluidin. Erwärmt man aber die Lösung in Schwefelsäure eine Stunde auf 100 bis 110° oder löst man das Azoxytoluidin in rauchender Schwefelsäure, wobei starke Erwärmung eintritt, so scheidet die nach dem Erkalten in Wasser gegossene Lösung hellrothe mikroskopische Prismen von schwefelsaurem Oxyazotoluidin ab. Dieses schwefelsaure Salz wird längere Zeit mit alkoholischem Kali gekocht, die vom schwefelsauren Kalium abgegossene Lösung mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Kleine dunkelrothe, durch Thierkohle nicht zu entfärbende Nadeln, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen, sehr schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich sind. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze.

100 g der wässerigen Lösung enthielten nach 36 Stunden bei 13° 0,0061 Substanz.

0,3798 g lieferten 21,92 pC. N; berechnet 21,88 pC. N.

Schwefelsaures Oxyazotoluidin, $C_{14}H_{16}N_4O$, H_2SO_4 (wasserfrei). — Das Salz entsteht beim Lösen des Azoxytoluidins in rauchender Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit englischer Schwefelsäure oder beim Eintragen von Oxyazotoluidin in heifse verdünnte Schwefelsäure. — Hellrothe mikroskopische Prismen, sehr schwer in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich.

100 g der wässerigen Lösung enthielten nach 36 Stunden bei 11° 0,053 Substanz.

0,2725 g lieferten 8,91 pC. S; berechnet 9,04 pC. S.

Chlorwasserstoffsaures Oxyazotoluidin, $C_{14}H_{16}N_4O$, 2 HCl (wasserfrei). — Oxyazotoluidin wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Kleine rothgelbe Prismen, die in Wasser leichter löslich sind als das schwefelsaure Salz.

0,3071 g lieferten 21,22 pC. Cl; berechnet 21,58 pC. Cl.

Die kalte concentrirte Lösung giebt mit *Platinchlorid* sogleich einen Niederschlag, der aus heifsem Wasser in dunkelrothen Nadeln krystallisirt. In heifsem Wasser sind sie leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich.

0,320 g lieferten 29,68 pC. Pt; berechnet für $C_{14}H_{16}N_4O$, $2HCl, PtCl_4$ 29,62 pC. Pt.

Das Oxyazotoluidin entfärbt sich auf Zusatz von Salzsäure und Zinnchlorür und zerlegt sich dabei nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_2 . HO . CH_3 . NH_2 . N \\ \| \\ C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . N \end{matrix} + 4H$$

$$= \underset{\text{Kresoldiamin}}{C_6H_2 . HO . CH_3 . (NH_2)_2} + \underset{\text{Toluylendiamin.}}{C_6H_3 . CH_3 . (NH_2)_2}$$

Zu dieser Zersetzung kann das schwefelsaure Salz nach dem Auswaschen mit heifsem Wasser angewandt werden: Man übergiefst es mit wenig Wasser, fügt Salzsäure und Zinnchlorür hinzu und kocht bis zur vollständigen Lösung und Entfärbung. Nach Zusatz von Wasser wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat zur vollständigen Entfernung der Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht und die concentrirte Lösung in Alkohol von 95 pC. gegossen, welcher feine glänzende Krystalle von schwefelsaurem Toluylendiamin abscheidet. Um diese zu reinigen werden sie mehreremal in Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht und wieder mit Alkohol gefällt.

Schwefelsaures Toluylendiamin, $C_7H_6(NH_2)_2, H_2SO_4 + 2H_2O$. — Fast farblose Krystalle, die sich beim Liegen an der Luft etwas röthen.

0,3249 g verloren bei 130° 13,64 pC. H_2O; berechnet 14,07 pC. H_2O.

0,2816 g wasserfrei lieferten 14,19 pC. S; berechnet 14,57 pC. S.

Toluylendiamin, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{4}{N}H_2$. — Die concentrirte wässerige Lösung scheidet nach der Neutralisation mit Ammoniak dunkle Krystalle des Toluylendiamins ab, deren

heifse wässerige Lösung nach dem Kochen mit Thierkohle in Aether filtrirt einen gelblichweifsen, an der Luft sich färbenden Körper abscheidet, der das Toluylendiamin ist.

0,2575 g lieferten 22,76 pC. N; berechnet 22,94 pC. N.

Es schmilzt bei 99° und die Lösung färbt sich an der Luft dunkel. — Dieses Toluylendiamin mufs nach seiner Abstammung die oben angegebene Structur besitzen, was durch seine Eigenschaften, die schon von Hofmann*) und Beilstein und Kuhlberg**) festgestellt sind, bestätigt wird.

Kresoldiamin, $C_6H_2 . HO . CH_3(NH_2)_2$. — Von der Lösung, aus welcher mit Alkohol das schwefelsaure Toluylendiamin gefällt worden ist, wird der Alkohol abdestillirt und der zur Trockene gebrachte Rückstand nach dem Lösen in wenig Wasser nochmals mit starkem Alkohol versetzt, um etwa noch vorhandenes schwefelsaures Toluylendiamin zu entfernen. Die alkoholische Lösung wird darauf mit Thierkohle entfärbt und mit Aether aus ihr schwefelsaures Kresoldiamin gefällt. Es scheidet sich in grauweifsen feinen Nadeln ab, welche nach einigemal wiederholtem Lösen in Weingeist und Fällen mit Aether vollkommen weifs werden. An der Luft färben sie sich bläulich. In Wasser und Alkohol sind sie leicht, in Aether schwer löslich. Das Kresoldiamin zersetzt sich sogleich unter Bildung harziger Producte, wenn man es aus dem schwefelsauren Salz abzuscheiden versucht.

Schwefelsaures Kresoldiamin, $C_7H_5 . HO(NH_2)_2, H_2SO_4, H_2O$.

0,286 g verloren bei 130° 6,82 pC. H_2O; berechnet 7,06 pC. H_2O.

0,317 g wasserfrei lieferten 35,33 pC. C und 5,24 pC. H.

0,2745 g „ „ 11,69 „ N.

0,266 g „ „ 13,59 „ S.

---

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1861, 512.

) Diese Annalen **158, 350.

	Berechnet	Gefunden
C	35,59	35,33
H	5,09	5,24
N	11,86	11,69
S	13,56	13,59.

Azotoluidin, $\begin{matrix} C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{4}{N} \\ C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . N \end{matrix}$. — In die Lösung des Azoxytoluidins in Alkohol von 95 pC. wird Natriumamalgam eingetragen. Dabei findet Erwärmung statt, die man durch Abkühlung nicht zu verhindern braucht, weil das zugleich entstehende Product weiter gehender Reduction, das Hydrazotoluidin, wegen seiner geringer Löslichkeit in Weingeist sich sogleich abscheidet. Von diesem wird abfiltrirt und das Filtrat concentrirt. Es scheidet sich dann das Azotoluidin in schönen langen rothen Nadeln ab, welche beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser sich in viel kleinere gelbliche Nadeln verwandeln. Beide Formen besitzen den Schmelzpunkt 197°. Sie lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit den Säuren bilden sie gut krystallisirende Salze.

100 g der wässerigen Lösung enthielten nach 48 Stunden bei 13° 0,025 Substanz.

0,3375 g lieferten 70,31 pC. C und 7,02 pC. H.

0,3185 g „ 23,44 „ N.

	Berechnet	Gefunden
C	70,00	70,31
H	6,66	7,02
N	23,34	23,44.

Schwefelsaures Azotoluidin, $C_{14}H_{16}N_4 , H_2SO_4$ (wasserfrei). — Aus der Lösung des Azotoluidins in heifser verdünnter Schwefelsäure krystallisirt es in feinen röthlichen Nadeln, die sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich sind.

100 g der wässerigen Lösung enthielten nach 36 Stunden bei 11° 0,0824 Substanz.

0,5835 g lieferten 9,66 pC. S; berechnet 9,95 pC. S.

Chlorwasserstoffsaures Azotoluidin, $C_{14}H_{16}N_4$, 2 HCl (wasserfrei). — Azotoluidin wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst. Hellrothe Täfelchen, schwerer löslich in Wasser als das chlorwasserstoffsaure Azoxytoluidin, wenig löslich in verdünntem Weingeist, nicht löslich in starkem Alkohol und in Aether.

0,209 g lieferten 22,48 pC. Cl; berechnet 22,68 pC. Cl.

Auf Zusatz von *Platinchlorid* zur Lösung dieses Salzes krystallisirt sofort eine Platinverbindung in kleinen rothen, zu Büscheln vereinigten Nadeln heraus. Sie sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich.

0,468 g lieferten 30,13 pC. Pt; Berechnet für $C_{14}H_{16}N_4$, 2 HCl, $PtCl_4$ 30,26 pC. Pt.

Bromwasserstoffsaures Azotoluidin, $C_{14}H_{16}N_4$, 2 HBr (wasserfrei). — Schöne rothe Nadeln, ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich.

0,381 g lieferten 39,54 pC. Br; berechnet 39,80 pC. Br.

Hydrazotoluidin, $\begin{matrix} C_6H_3 \overset{1}{.} CH_3 \overset{2}{.} NH_2 \overset{4}{.} NH \\ C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . NH \end{matrix}$. — Die weingeistige Lösung des Azotoluidins wird mit Natriumamalgam behandelt, worauf sich das Hydrazotoluidin in feinen gelben Nadeln abscheidet. Aus Wasser krystallisirt es in schönen gelblichweifsen Nadeln, die sich im feuchten Zustand an der Luft zersetzen. Es ist kaum in absolutem Alkohol, leicht in verdünntem Alkohol und in warmem und kaltem Wasser löslich. Auf dem Platinblech verbrennt es ohne vorher zu schmelzen mit lebhafter Flamme. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze.

0,295 g lieferten 22,96 pC. N; berechnet 23,14 pC. N.

Schwefelsaures Hydrazotoluidin, $C_{14}H_{18}N_4$, H_2SO_4 (wasserfrei). — Die wässerige Lösung des Hydrazotoluidins wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Fast weifse Nadeln,

leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol und Aether löslich.

0,364 g lieferten 9,70 pC. S; berechnet 9,40 pC. S.

Chlorwasserstoffsaures Hydrazotoluidin, $C_{14}H_{18}N_4, 2\,HCl$ (wasserfrei). — Weifse sehr spitze Nadeln, sehr leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwerer in absolutem Alkohol, nicht in Aether löslich.

0,410 g lieferten 22,80 pC. Cl; berechnet 22,11 pC. Cl.

Die mit *Platinchlorid* vermischte wässerige Lösung dieses Salzes liefert nach Zusatz von Alkohol und Aether rhombische Prismen, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether löslich sind.

0,395 g lieferten 30,14 pC. Pt; berechnet für $C_{14}H_{18}N_4, 2\,HCl, PtCl_4$ 30,15 pC. Pt.

Bromwasserstoffsaures Hydrazotoluidin, $C_{14}H_{18}N_4, 2\,HBr$ (wasserfrei). — Gelbliche Nadeln, die sich schwerer in Wasser lösen als die chlorwasserstoffsaure Verbindung, kaum in Alkohol, nicht in Aether löslich sind.

0,451 g lieferten 39,51 pC. Br; berechnet 39,61 pC. Br.

Zinkstaub und Kalilauge, oder Zinnchlorür und Salzsäure reduciren das Hydrazotoluidin zu dem bei 99° schmelzenden Toluylendiamin, welches aus dem Nitrotoluidin bei Einwirkung dieser Reductionsmittel auch sogleich entsteht.

Die von Buckney und mir dargestellten Verbindungen unterscheiden sich in den Schmelzpunkten wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Buckney	Schmelzp.	Graeff	Schmelzp.
Nitrotoluidin	$C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{N}H_2$	77,5°	$C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}O_2$	107°
Azoxytoluidin	$C_{14}H_{16}N_4O$	148°	$C_{14}H_{16}N_4O$	168°
Oxyazotoluidin	—	—	$C_{14}H_{16}N_4O$	212°
Azotoluidin	$C_{14}H_{16}N_4$	159°	$C_{14}H_{16}N_4$	197°
Hydrazotoluidin	$C_{14}H_{18}N_4$	180°	$C_{14}H_{18}N_4$	schmilzt nicht

Toluylendiamin $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}H_2$ 99°.

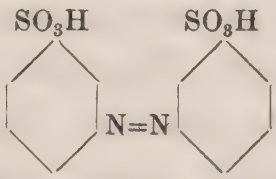
Greifswald, Mai 1885.

Ueber Azobenzolthiosulfonsäuren und Azobenzolsulfinsäuren;

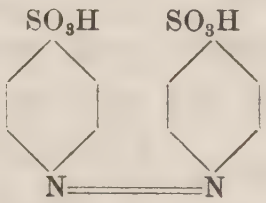
von Dr. *R. Bauer.*

(Eingelaufen den 28. Mai 1885).

Das bei 166° schmelzende Chlorür der m-Azobenzoldisulfonsäure *) :



und das bei 222° schmelzende Chlorür der p-Azobenzoldisulfonsäure **) :



werden von den Sulfhydraten der Alkalien und des Baryums lebhaft angegriffen und liefern Thiosulfonsäuren, welche mit den von Hefftер ***) und Paysan †) untersuchten in ihrem Verhalten grofse Aehnlichkeit besitzen. Hinsichtlich der leichten Zersetzbarkeit übertreffen sie noch die letzteren, stehen ihnen aber in der Krystallisationsfähigkeit bedeutend nach.

I.

Das *m-Azobenzoldisulfonchlorür* wird in kleinen Portionen und unter guter Abkühlung in eine concentrirte Lösung von Baryumsulfhydrat eingetragen. Es entwickelt sich reichlich

*) Mahrenholtz und Gilbert, diese Annalen **202**, 332.

) Limpricht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14, 1357; Laar, daselbst **14**, 1930.

***) Diese Annalen **221**, 345.

†) Daselbst **221**, 360.

Schwefelwasserstoff und es scheidet sich ein weifses Pulver ab, welches hydrazobenzoldithiodisulfonsaures Baryum ist, während azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum aufgelöst bleibt und beim Abdampfen gewonnen wird.

Ammoniumsulfhydrat wirkt noch energischer auf das Chlorür, welches deshalb nur sehr langsam eingetragen werden darf. Löst es sich nicht mehr auf, so wird zur Entfernung der noch vorhandenen geringen Menge des Sulfhydrats eingedampft und dann das gebundene Ammoniak durch Erwärmen mit Barythydrat auf dem Wasserbad ausgetrieben, welche Operation viel Zeit in Anspruch nimmt. Der in heifsem Wasser gelöste Rückstand liefert beim Verdunsten zuerst azobenzolmonothiodisulfonsaures Baryum, darauf azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum.

Aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht zuerst das azobenzoldithiodisulfonsaure Salz nach der Gleichung :

$$\begin{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl \\ \| \\ N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl \end{matrix} + 2\,BaH_2S_2 = \begin{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2S \\ \| \\ N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2S \end{matrix}\!\!>\!Ba + BaCl_2 + 2\,H_2S$$

azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum,

von welchem ein Theil durch den frei werdenden Schwefelwasserstoff in die Hydrazoverbindung verwandelt wird :

$$\begin{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2S \\ \| \\ N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2S \end{matrix}\!\!>\!Ba + H_2S = \begin{matrix} HN \cdot C_6H_4 \cdot SO_2S \\ | \\ HN \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \end{matrix}\!\!>\!Ba + S$$

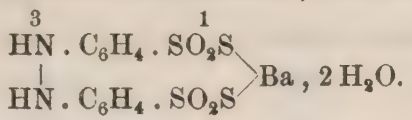
hydrazobenzoldithiodisulfonsaures Baryum.

Beim Abdampfen der Lösungen dieses Salzes wirkt der Sauerstoff der Luft oxydirend, wie directe Versuche nachgewiesen haben, unter Rückbildung des Salzes der Azosäure, welches aber durch Abscheidung von Schwefel sich theilweise zersetzt nach der Gleichung :

$$\begin{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2S \\ \| \\ N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2S \end{matrix}\!\!>\!Ba = \begin{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2S \\ \| \\ N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2S \end{matrix}\!\!>\!Ba + S$$

azobenzolmonothiodisulfonsaures Baryum.

1) *m-Hydrazobenzoldithiodisulfonsaures Baryum,*



Das weifse Pulver, welches sich beim Eindampfen der Lösung des Chlorürs in Baryumsulfhydrat abscheidet, wurde mit kaltem Wasser und, um noch unverändertes Chlorür zu entfernen, mit Aether gewaschen, dann in heifsem Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol gefällt. So vorbereitet wurde es zur Analyse verwandt. In heifsem Wasser löst es sich ziemlich leicht und krystallisirt beim Erkalten und Eindampfen in kleinen weifsen, zu Gruppen vereinigten Nadeln wieder aus; dabei wirkt aber die Luft oxydirend und die weifsen Nadeln sind immer gemengt mit rothen Warzen des azobenzoldithiodisulfonsauren Baryums. In kaltem Wasser und in Alkohol ist es schwer löslich. Auf dem Platinblech vorsichtig erhitzt färbt es sich zuerst roth durch Sauerstoffaufnahme und verbrennt dann unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle. Bei 130° verliert es sein Krystallwasser und löst sich sehr schwer wieder auf in Wasser.

0,638 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,041 H_2O.

0,987 g „ „ „ „ 0,063 „

0,599 g bei 130° getrocknet lieferten 0,275 $BaSO_4$.

Zur Schwefelbestimmung mufste dieses Baryumsalz genommen werden, weil bei der Ueberführung in andere Salze die Zersetzung durch Aufnahme von Sauerstoff und Abscheidung von Schwefel zu erheblich war; das bei 130° getrocknete Salz wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen, das beim Auflösen in Salzsäure zurückbleibende Baryumsulfat bestimmt und die in Lösung befindliche Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

0,576 g lieferten 1,041 $BaSO_4$.

0,401 g „ 0,727 „

	Berechnet	Gefunden	
Krystallwasser	6,6	6,5	6,4
Ba	26,8	27,0	—
S	25,0	24,6	24,8.

Die Verbrennung wurde mit dem nicht vom Krystallwasser befreiten Salz ausgeführt.

0,318 g lieferten 0,309 CO_2 und 0,086 H_2O.

0,286 g „ 0,277 „ „ 0,076 „

	Berechnet	Gefunden	
C	26,3	26,5	26,4
H	2,6	3,0	3,0.

Wird die heifse Lösung des Baryumsalzes mit Salzsäure oder concentrirter Essigsäure vermischt, so scheidet sich die *freie Säure* sehr bald als gelblichweifser, amorpher, flockiger Niederschlag ab, der beim Kochen mit Wasser harzig zusammenschmilzt und sich kaum löst; auch in Alkohol ist er nicht löslich.

Die Lösung des Baryumsalzes zersetzt sich mit einer zweiprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat, wenn diese so lange zugesetzt wird, bis die violette Farbe nicht mehr verschwindet, unter Bildung von azobenzoldisulfonsaurem Kalium nach der Gleichung :

$$\begin{matrix} HN\,.\,C_6H_4\,.\,SO_2S \\ | \\ HN\,.\,C_6H_4\,.\,SO_2S \end{matrix}\!\!>\!Ba + 6\,KMnO_4 = \begin{matrix} N\,.\,C_6H_4\,.\,SO_3K \\ \| \\ N\,.\,C_6H_4\,.\,SO_3K \end{matrix} + BaSO_4 + K_2SO_4 + 2\,KHO + 6\,MnO_2.$$

0,341 g des krystallwasserhaltigen Baryumsalzes verbrauchten 29,7 cbcm $KMnO_4$, berechnet 29,5 cbcm.

0,243 g des krystallwasserhaltigen Baryumsalzes verbrauchten 21,1 cbcm $KMnO_4$, berechnet 21,0 cbcm.

Bei einem im gröfseren Mafsstabe ausgeführten Versuche wurde das azobenzoldisulfonsaure Kalium rein dargestellt und in das Chlorür verwandelt, welches den richtigen Schmelzpunkt 166° besafs. Es wurden zwei verschiedene Formen dieses Kaliumsalzes erhalten, zuerst die gewöhnlichen roth-

gelben Nadeln mit $2H_2O$ und aus der Mutterlauge zu Rosetten vereinigte Tafeln mit $4H_2O$. Letztere verlieren ihr Krystallwasser bei 150° vollständig.

0,368 g lieferten 0,054 H_2O.

0,723 g „ 0,108 „

0,341 g bei 150° getrocknet lieferten 0,140 K_2SO_4.

0,261 g „ 150° „ „ 0,284 $BaSO_4$.

	Berechnet für $\begin{matrix}N.C_6H_4.SO_3K\\ \|\\ N.C_6H_4.SO_3K\end{matrix}$, $4H_2O$	Gefunden	
Krystallwasser	14,7	14,6	14,5
	wasserfreies Salz		
K	18,6	18,5	
S	15,3	14,8.	

Mahrenholtz und Gilbert*) geben an, dafs sie bei zahlreichen Analysen den Krystallwassergehalt zwischen 8,8 pC. und 14,7 pC. liegend gefunden haben und sprechen schon die Vermuthung aus, dafs zwei Salze mit $2H_2O$ und $4H_2O$ existiren.

Werden gleiche Molecule von hydrazobenzoldithiodisulfonsaurem Baryum und Quecksilberoxyd mit Wasser übergossen und in der Wärme 24 Stunden stehen gelassen, so tritt Zersetzung nach folgender Gleichung ein :

$$\begin{matrix}HN.C_6H_4.SO_2S\\ |\\ HN.C_6H_4.SO_2S\end{matrix}\!\!>\!Ba + HgO = \begin{matrix}N.C_6H_4.SO_2S\\ \|\\ N.C_6H_4.SO_2\end{matrix}\!\!>\!Ba + HgS + H_2O$$

azobenzolmonothiodisulfonsaures Baryum.

Dieses neue Baryumsalz scheidet sich beim Abdampfen des Filtrats in harten Krusten ab.

0,246 g lieferten 0,120 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	28,7	28,7.

*) Diese Annalen **202**, 335.

2) *m-Azobenzoldithiodisulfonsäure,*

$$\begin{array}{l} \overset{3}{N} . C_6H_4 . \overset{1}{SO_2SH} \\ \| \\ N . C_6H_4 . SO_2SH \end{array}.$$

Das Baryumsalz dieser Säure krystallisirt in rothen Warzen, wenn die vom hydrazobenzoldithiodisulfonsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft wird; auch aus dem mit Schwefelammonium zersetzten Chlorür wird es bei Zersetzung des Ammoniumsalzes mit Barythydrat gewonnen; endlich geht das hydrazosaure Baryum beim Abdampfen seiner Lösung durch Sauerstoffaufnahme theilweise in dieses Salz über. Diese Bildungsweisen sind schon oben erwähnt. — Aus den Salzen läfst sich die Azobenzoldithiodisulfonsäure durch Mineralsäuren nicht unverändert abscheiden, weil sogleich unter Fällung von Schwefel Zersetzung eintritt, dagegen bewirkt Eisessig — aber nicht verdünntere Essigsäure — einen hellgelben, voluminösen Niederschlag der Säure, die in Wasser und Weingeist fast unlöslich ist und beim Kochen mit diesen zu einem braunen Harz zusammenballt. Die trockene Säure färbt sich beim Erhitzen im Röhrchen dunkler und schmilzt zwischen 91 und 93°. Auf dem Platinblech verbrennt sie unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle. Bei länger andauerndem Erhitzen im Luftbad auf 80° und etwas höher zersetzt sie sich unter Schwarzfärbung. — Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure so lange liegen gelassen (5 Wochen), bis das Gewicht constant geworden war, der viel zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt deutete aber auf noch vorhandenes Wasser, welches nur sehr langsam (in 13 Tagen) durch allmählich von 50° bis auf 75° gesteigerte Temperatur entfernt werden konnte; es hatte die Säure 6,5 pC. H_2O verloren, entsprechend 0,7 pC. H, um welche der Wasserstoff bei der Verbrennung zu hoch gefunden worden war.

0,154 g lieferten 0,215 CO_2 und 0,055 H_2O.
0,217 g „ 0,301 „ „ 0,088 „

0,206 g lieferten 0,288 CO_2 und 0,074 H_2O.

0,364 g „ 0,898 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden		
C	38,5	38,1	37,9	38,1
H	2,7	4,0	4,4	4,0
S	34,2	33,8	—	—

Azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum,

$N_2(C_6H_4 . SO_2S)_2Ba , 5 H_2O$. — Rothe Warzen, die in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslich sind und an der Luft leicht verwittern. Bei 150° verliert das Salz sein Krystallwasser vollständig. Es scheidet beim Umkrystallisiren Schwefel ab und verwandelt sich bei häufiger Wiederholung dieser Operation in das viel schwerer lösliche azobenzolmonothiodisulfonsaure Baryum. Läfst man es tagelang mit gelbem Schwefelammonium stehen, so nimmt es eine weifse Farbe an und ist dann in das Salz der Hydrazosäure übergeführt.

100 g Lösung enthielten nach 6 Tagen bei 11,5° 1,37 Salz.

100 g „ „ „ 10 „ „ 12° 1,21 „

0,703 g verloren bei 150° 0,1043 H_2O.

0,823 g „ „ 150° 0,125 „

0,324 g bei 150° getrocknet lieferten 0,334 CO_2 und 0,064 H_2O.

0,397 g „ 150° „ „ 0,401 „ „ 0,073 „

0,438 g „ 150° „ „ 27,2 cbcm N (bei 760 mm und 0°).

0,421 g bei 150° getrocknet lieferten 0,196 $BaSO_4$.

0,318 g „ 150° „ „ 0,149 „

	Berechnet	Gefunden	
Krystallwasser	15,0	14,8	15,2
C	28,3	28,1	27,6
H	1,7	2,2	2,0
N	5,5	5,7	—
Ba	26,9	27,3	27,5.

Azobenzoldithiodisulfonsaures Natrium,

$N_2(C_6H_4 . SO_2SNa)_2 , x H_2O$. — Röthlich gelbe Warzen, leicht

löslich in Wasser und Alkohol, bei 130° unter Verlust des Krystallwassers heller werdend.

0,316 g bei 130° getrocknet lieferten 0,103 Na_2SO_4.
0,347 g „ 130° „ „ 0,764 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Na	11,0	11,1
S	30,6	30,1.

Das *Ammoniumsalz* ist zerfliefslich und auch in Alkohol sehr leicht löslich. Bei längerem Stehen der syrupdicken Lösung über Schwefelsäure schiefsen concentrisch vereinigte Nadeln an.

In der Lösung des Natriumsalzes bringen Kupferacetat, Bleiacetat, Silbernitrat und Eisenchlorid amorphe Niederschläge hervor.

Auf Zusatz einer 2,5procentigen Lösung von Kaliumpermanganat zur Lösung des Baryumsalzes bis die violette Färbung nicht mehr verschwindet, entstehen Baryumsulfat, Kaliumsulfat und azobenzoldisulfonsaures Kalium; letzteres wurde analysirt und in das bei 166° schmelzende Chlorür verwandelt.

3) *m-Azobenzolmonothiodisulfonsäure,*

$$\begin{matrix} {}^{3} & & {}^{1} \\ N & . C_6H_4 . & SO_2SH \\ \| & & \\ N & . C_6H_4 . & SO_2H \end{matrix}$$

Beim Abdampfen der Lösungen des hydrazobenzoldithiodisulfonsauren und des azobenzoldithiodisulfonsauren Baryums bildet sich unter Abscheidung von Schwefel das Baryumsalz dieser Säure, das sich in rothen, nicht oder nur undeutlich krystallinischen, in Wasser sehr schwer wieder auflöslichen Krusten abscheidet. Durch Digestion mit kohlensauren Alkalien erhält man aus diesem Baryumsalz die leicht löslichen Salze der Alkalien, aus deren Lösungen Mineralsäuren in der Kälte die Azobenzolmonothiodisulfonsäure in gelben, scheinbar

amorphen, sehr voluminösen Flocken fällen. In Wasser ist sie sehr schwer löslich und ballt sich beim Kochen damit harzig zusammen; in Alkohol ist sie unlöslich. Im Röhrchen erhitzt schmilzt sie unter 100°. Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie bei längerem Stehen über Schwefelsäure nicht ganz wasserfrei und mufs zur Analyse noch mehrere Tage bei 75° getrocknet werden; bei 80° tritt noch keine Zersetzung ein.

0,203 g lieferten 0,312 CO_2 und 0,058 H_2O.

0,186 g „ 0,288 „ „ 0,049 „

0,244 g „ 16,7 cbcm N (bei 760 mm und 0°).

0,179 g „ 0,389 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
C	42,1	41,9	42,2
H	2,9	3,1	2,9
N	8,2	8,5	—
S	28,0	29,7	—

Azobenzolmonothiodisulfonsaures Baryum,

$\begin{matrix} N \,.\, C_6H_4 \,.\, SO_2S \\ \| \\ N \,.\, C_6H_4 \,.\, SO_2 \end{matrix} > Ba$ (bei 140°). — Die Darstellung ist vorhin schon angegeben. Wegen seiner sehr geringen Löslichkeit in Wasser ist es von dem Baryumsalz der Dithiosäure leicht zu trennen.

0,315 g lieferten 0,348 CO_2 und 0,063 H_2O.

0,565 g „ 0,834 $BaSO_4$ (vgl. oben die Schwefelbestimmung des hydrazobenzoldithiosulfonsauren Baryums).

0,473 g lieferten 0,230 $BaSO_4$ (Baryumbestimmung).

	Berechnet	Gefunden
C	30,2	30,2
H	1,7	2,2
S	20,1	20,2
Ba	28,7	28,6.

Azobenzolmonothiodisulfonsaures Kalium,

$\begin{matrix} N \,.\, C_6H_4 \,.\, SO_2SK \\ \| \\ N \,.\, C_6H_4 \,.\, SO_2K \end{matrix}$. — Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol von 95 pC. und wird aus der Lösung in letzterem

durch absoluten Alkohol als weifses amorphes Pulver gefällt, das sich an der Luft röthet. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure erleidet es bei 180° keinen Gewichtsverlust mehr.

0,1915 g lieferten 0,320 $BaSO_4$.
0,513 g „ 0,216 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
S	22,9	22,9
K	18,6	18,9.

Azobenzolmonothiodisulfonsaures Natrium,

$\begin{matrix} N.C_6H_4.SO_2SNa \\ \| \\ N.C_6H_4.SO_2Na \end{matrix}$, $x H_2O$. — Es ist sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslich und krystallisirt aus diesem in gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln, die an der Luft verwittern und bei 140° alles Krystallwasser verlieren.

0,297 g bei 140° getrocknet lieferten 0,521 $BaSO_4$.
0,527 g „ „ „ „ 0,197 Na_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
S	24,9	24,0
Na	11,9	12,1.

Azobenzolmonothiodisulfonsaures Blei, $\begin{matrix} N.C_6H_4.SO_2S \\ \| \\ N.C_6H_4.SO_2 \end{matrix}\rangle Pb$ (bei 130°). — Nicht krystallinischer, voluminöser, röthlicher Niederschlag; auch in heifsem Wasser wenig löslich.

0,373 g lieferten 0,208 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pb	37,8	38,1.

Mit Kupfer-, Silber-, Quecksilber- und Eisenoxydsalzen giebt das Natriumsalz amorphe Niederschläge.

Bei der Oxydation des Baryumsalzes mit Kaliumpermanganat wurde azobenzoldisulfonsaures Kalium erhalten.

Fällt man aus der Lösung eines azobenzolmonothiodisulfonsauren Salzes die Säure und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, so bildet sich ein rothbrauner, amorpher Niederschlag, der basische Eigenschaften besitzt und wie die Azobenzol-

monothiodisulfonsäure zusammengesetzt zu sein scheint. In kochendem Wasser ballt er zusammen und wird bei längerem Kochen ganz dünnflüssig, ohne sich zu lösen; in Alkohol ist er etwas mehr löslich. Von Säuren wird er sehr leicht aufgenommen, beim Eindampfen der Lösung färbt sich diese dunkel.

Die concentrirte Auflösung der Base in *Bromwasserstoffsäure* setzt nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure schwach grünlich gefärbte Warzen ab, die sich bei 150° noch nicht zersetzen. Die Base und ihre Verbindungen sind schwer rein zu erhalten, der zu hoch gefundene Bromgehalt mag daher in einer Verunreinigung seinen Grund haben; vielleicht ist aber die angenommene Zusammensetzung nicht die richtige.

0,210 g lieferten 0,298 $BaSO_4$.

0,240 g „ 0,188 AgBr.

	Berechnet für $\begin{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2SH \\ \| \\ N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H \end{matrix}$, 2 HBr	Gefunden
S	19,1	19,4
Br	31,7	33,3.

4) *m-Azobenzoldisulfinsäure,*

$$\begin{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H \\ \| \\ N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H \end{matrix}$$

Wegen der Eigenschaft der Monothio- und Dithiosulfonsäure beim Kochen mit Säuren harzartig zusammenzuballen konnte auf diesem Wege *) keine reine Sulfinsäure erhalten werden. Es wurde deshalb zuerst ein Salz jener Säuren in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, bis Wasserstoffentwicklung eintrat, dann mit Schwefelsäure neutralisirt, durch Eindampfen der Schwefelwasserstoff entfernt und schliefslich das sulfinsaure Salz von dem schwefelsauren durch

*) Heffter, diese Annalen **221**, 347; Paysan, daselbst **221**, 361.

Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt. — Aus dem Natriumsalz wird durch Salzsäure, aber nicht durch Essigsäure, die Azobenzoldisulfinsäure als gelblichweifse, amorphe, voluminöse Masse gefällt, die in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol und heifsem Wasser etwas leichter löslich ist. Beim Kochen mit Wasser wird sie dichter, ohne gerade harzig zu werden, beim Kochen mit Säuren ballt sie zusammen; bei 110° zersetzt sie sich noch nicht, auf dem Platinblech verbrennt sie, ohne vorher zu schmelzen.

100 g Lösung enthielten nach 5 Tagen bei 18,5° 0,129 Säure.
100 g „ „ „ 10 „ „ 16° 0,119 „

Zur Analyse wurde die aus alkoholischer Lösung abgeschiedene Säure bei 110° getrocknet.

0,251 g lieferten 0,425 CO_2 und 0,079 H_2O.
0,322 g „ 23,4 cbcm N (bei 760 mm und 0°).
0,247 g „ 0,357 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	46,4	46,2
H	3,2	3,5
N	9,0	9,1
S	20,6	19,8.

Azobenzoldisulfinsaures Natrium, $N_2(C_6H_4.SO_2Na)_2$, xH_2O. — Hellgelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln, die leicht an der Luft verwittern und ihr Krystallwasser bei 130° vollständig verlieren, sehr leicht in heifsem, etwas weniger in kaltem Wasser und in Weingeist löslich sind.

0,291 g bei 130° getrocknet lieferten 0,115 Na_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Na	13,0	12,9.

Azobenzoldisulfinsaures Calcium, $N_2(C_6H_4.SO_2)_2Ca$, 1,5 H_2O. — Bei Digestion des Natriumsalzes mit Calciumacetat scheidet sich diese Verbindung in gelblichrothen, kugelförmig vereinigten Nadeln aus, die in heifsem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich sind; bei 135° entweicht alles Krystallwasser.

0,319 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 135° 0,0225 H_2O.

0,2965 g „ „ „ „ 0,1135 $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	7,2	7,0
Ca	11,5	11,2.

Azobenzoldisulfinsaures Baryum, $N_2(C_6H_4.SO_2)_2Ba$. — Aus der mit Baryumacetat versetzten Lösung des Natriumsalzes setzt es sich nach der Concentration bei längerem Stehen in warzenförmigen Krystallen ab, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht löslich sind.

Azobenzoldisulfinsaures Blei, $N_2(C_6H_4.SO_2)_2Pb$. — Es ist ein gelblichrother, amorpher, voluminöser Niederschlag, der sehr schwer in heifsem Wasser, kaum in kaltem Wasser und Weingeist löslich ist.

0,368 g bei 120° getrocknet lieferten 0,218 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pb	40,2	40,4.

Das Natriumsalz giebt amorphe Niederschläge mit Kupferacetat, Sublimat und Silbernitrat; beim Kochen mit Silberlösung scheidet sich Metall ab.

Die Salze der Azobenzoldisulfinsäure werden von Kaliumpermanganat, Fehling'scher Lösung und in Jodkalium gelöstem Jod, wenn man von diesen Reagentien so lange hinzusetzt, bis die violette Färbung bleibt, oder kein Kupferoxydul mehr abgeschieden wird, oder die Farbe des Jods nicht mehr verschwindet, glatt in azobenzoldisulfonsaure Salze verwandelt. Diese Versuche wurden mit titrirten Lösungen ausgeführt und die verbrauchten Cubikcentimeter entsprachen der berechneten Menge; aufserdem wurde das azobenzoldisulfonsaure Salz gereinigt und in das Chlorür verwandelt, welches bei 166° schmolz. — Chlor zu der in Wasser suspendirten Sulfinsäure geleitet wirkt auf gleiche Weise.

Von concentrirtem Schwefelammonium wird die Sulfin-

säure lebhaft angegriffen und in Azobenzoldithiodisulfonsäure übergeführt; ebenso wirkt Baryumsulfhydrat.

Phosphorchlorid wirkt heftig auf das sulfinsaure Natrium ein und wasserfreier Aether entzieht dem Product ein gelbbraunes, über 40° flüssiges Harz, das sich auch in Benzol und Chloroform leicht löst. Es konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden und war zur genaueren Untersuchung ungeeignet.

Natriumamalgam ist auch bei lange dauernder Berührung mit der Sulfinsäure ohne Einwirkung, diese wird nicht in eine Hydrazoverbindung verwandelt.

Wird in die abgekühlte Lösung des sulfinsauren Natriums salpetrige Säure geleitet, so scheint anfangs keine Einwirkung stattzufinden, aber plötzlich tritt heftiges Aufschäumen ein, das nicht eher nachläfst, als bis alle Flüssigkeit übergeschäumt ist. — Die alkoholische Lösung des Natriumsalzes trübt sich erst nach längerem Einleiten der salpetrigen Säure durch Abscheidung röthlicher, amorpher Flocken; die von diesen abfiltrirte Flüssigkeit enthält azobenzoldisulfonsaures Natrium. Die Flocken verhielten sich wie eine Diazoverbindung, sie verpufften auf dem Platinblech, entwickelten beim Kochen mit Wasser Gas und lösten sich in Chloroform und Alkohol. Auch in Ammoniak sind sie unter Gasentwicklung auflöslich und beim Verdunsten der Lösung krystallisirt azobenzoldisulfonsaures Ammonium heraus.

Die von Hefftter und Paysan (a. a. O.) beobachtete Umsetzung der Sulfinsäuren in Basen wurde auch bei der Azobenzoldisulfinsäure constatirt. Weil diese Säure beim Kochen mit Säuren harzig zusammenballt, bietet sie nur wenig Angriffspunkte und es mufste mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, oder Bromwasserstoffsäure, oder mit verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 110° erhitzt werden, um etwa 2 pC. der angewandten Sulfinsäure in die

Base überzuführen. Ueber der als Harzkuchen in den Röhren zurückgebliebenen Sulfinsäure — welche, wie die Untersuchung zeigte, unverändert geblieben war — stand eine blaugrüne Flüssigkeit, aus der Ammoniak die Base fällte.

Diese *Base* — $\begin{matrix} N \,.\, C_6H_4 \,.\, SO_2H \\ \| \\ N \,.\, C_6H_4 \,.\, SO_2H \end{matrix}$ (?) — ist eine schmutzig gelbe, blätterige Masse, die auf dem Platinblech schmilzt und mit leuchtender Flamme verbrennt, in Aether nicht, in Wasser und kaltem Weingeist schwer, in heifsem Weingeist leicht löslich ist. — Zur Analyse wurde die aus einem Salze mit Ammoniak gefällte Base mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,247 g lieferten 0,357 $BaSO_4$.
0,213 g „ 0,324 „

	Berechnet	Gefunden	
S	20,6	19,8	20,8.

In *Chlorwasserstoffsäure* löst sich die Base leicht und beim Verdunsten der Lösung bleibt eine grünliche, blätterige Masse, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst und schon unter 100° zersetzt.

Die *Bromwasserstoffverbindung*, $N_2(C_6H_4.SO_2H)_2, 2\,HBr$(?), scheidet sich aus der syrupdicken Lösung der Base in Bromwasserstoffsäure nach einigen Tagen in zusammengehäuften, blaugrünen kleinen Prismen ab, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen und sich bei wiederholtem Umkrystallisiren zersetzen; beim Erhitzen schmelzen sie unter Zersetzung. Zur Analyse wurden sie über Schwefelsäure getrocknet.

0,327 g lieferten 0,313 $BaSO_4$ und 0,261 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
S	13,5	13,1
Br	33,9	33,1.

Die Eigenschaften dieser Verbindungen waren nicht geeignet, um ihre Zusammensetzung zweifellos festzustellen, und

noch viel weniger, um Aufschluſs über ihre Constitution zu gewinnen. Auch wäre es nicht möglich gewesen, zu einer derartigen Untersuchung hinreichende Mengen der Base darzustellen.

Die Azobenzoldisulfinsäure wird beim Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür in eine Base übergeführt, welche gleiche Zusammensetzung mit der Hydrazobenzoldisulfinsäure zu haben scheint. Ihre Untersuchung ist noch nicht beendigt; aus diesem Grund, und weil sie aufserdem mit dem *Benzolsulfamin*, $C_6H_4 . SO_2H . NH_2$, im Zusammenhang zu stehen scheint, wird ihre Beschreibung erst später nach genauer Kenntnifs des Benzolsulfamins gegeben werden.

II.

Das bei 222° schmelzende *p-Azobenzoldisulfonchlorür* wurde der gleichen Behandlung mit Baryumsulfhydrat wie die Metaverbindung unterworfen, dabei schied sich auch sogleich azobenzoldisulfinsaures Baryum ab und die Lösung gab beim Eindampfen das Baryumsalz der

1) *p-Azobenzoldithiodisulfonsäure*,

$$\begin{matrix} \overset{4}{N} . C_6H_4 . \overset{1}{SO_2SH} \\ \| \\ N . C_6H_4 . SO_2SH \end{matrix}$$

Sie wird aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren als gelbe voluminöse Masse gefällt, die beim Kochen mit der Lösung zusammenballt und in Wasser und Weingeist sehr schwer löslich ist. Längere Zeit auf 85° erhitzt zersetzt sie sich und schon unter 100° schmilzt sie. Zur Analyse wurde sie erst über Schwefelsäure und dann längere Zeit bei 65° getrocknet.

0,107 g lieferten 0,265 $BaSO_4$.
0,153 g „ 0,378 „

	Berechnet	Gefunden	
S	34,2	34,1	33,8.

p-Azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum,

$N_2(C_6H_4 . SO_2S)_2Ba$. — Es krystallisirt in gelben Warzen, die leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich sind und beim Umkrystallisiren nicht wie die Metaverbindung Schwefel abscheiden. Durch Alkohol wird es aus seinen Lösungen gefällt. Mit Schwefelammonium 48 Stunden digerirt wird es nicht verändert.

0,147 g lieferten 0,1515 CO_2 und 0,0257 H_2O.
0,244 g „ 0,112 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	28,3	28,1
H	1,7	1,9
Ba	26,9	26,9.

Azobenzoldithiodisulfonsaures Natrium,

$N_2(C_6H_4 . SO_2SNa)_2 , x H_2O$. — Es wird durch Digestion des Baryumsalzes mit Natriumcarbonat gewonnen und krystallisirt in gelben, an der Luft leicht verwitternden Warzen, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

0,243 g lieferten 0,536 $BaSO_4$.
0,295 g „ 0,102 Na_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
S	30,6	30,2
Na	11,0	11,2.

Das Natriumsalz giebt mit Bleiacetat, Kupferacetat, Sublimat und Eisenchlorid amorphe Niederschläge.

2) *p-Azobenzoldisulfinsäure,*

$$\begin{matrix} {}^{4} & & {}^{1} \\ N . C_6H_4 . SO_2H \\ \| \\ N : C_6H_4 . SO_2H \end{matrix}$$

Sie wird aus dem Chlorür der Azobenzoldisulfonsäure bei Einwirkung von Baryumsulfhydrat erhalten, oder auch aus dem azobenzoldithiodisulfonsauren Natrium durch Behandlung mit Natriumamalgam, Neutralisation mit Schwefelsäure, Eindampfen und Ausziehen des Rückstands mit Alkohol; aus

dieser Lösung des Natriumsalzes fällt Baryumacetat das Baryumsalz. — Aus dem Natriumsalz wird die Azobenzoldisulfinsäure durch Salzsäure, aber nicht durch Essigsäure, als gelbe, amorphe, voluminöse Masse gefällt, die in Wasser und Weingeist sehr schwer löslich ist. Bei 105° zersetzt sie sich noch nicht. Mit Säuren gekocht ballt sie zusammen, scheint dadurch jedoch nicht in eine Base verwandelt zu werden.

0,141 g lieferten 0,239 CO_2 und 0,043 H_2O.
0,118 g „ 0,176 $BaSO_4$.
0,139 g „ 0,208 „

	Berechnet	Gefunden	
C	46,4	46,2	—
H	3,2	3,5	—
S	20,6	20,5	20,5.

Azobenzoldisulfinsaures Baryum, $N_2(C_6H_4 . SO_2)_2Ba.$ — In kaltem Wasser fast unlöslicher hellbrauner Niederschlag, der beim Erhitzen eine dunklere Farbe annimmt.

0,407 g lieferten 0,214 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	30,8	30,9.

Azobenzoldisulfinsaures Natrium, $N_2(C_6H_4 . SO_2Na)_2 , 4H_2O.$ — Gelbe, zu Warzen vereinigte Schuppen, die leicht in Wasser, schwerer in Weingeist löslich sind und bei 135° das Krystallwasser verloren haben.

1,66 g lieferten bei 135° 0,284 H_2O.
0,251 g bei 135° getrocknet lieferten 0,329 $BaSO_4$.
0,248 g „ 135° „ „ 0,327 „

	Berechnet	Gefunden	
Krystallwasser	16,9	17,1	—
S	18,1	17,9	18,1.

Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Silbernitrat einen gelblichen, amorphen, beim Kochen sich schwärzenden Niederschlag; sie giebt auch amorphe Niederschläge mit Bleiacetat, Kupferacetat, Sublimat und Eisenchlorid.

Von dem Chlorür der p-Azobenzoldisulfonsäure stand nicht genug zur Verfügung, um die Versuche weiter ausdehnen zu können.

Greifswald, Mai 1885.

Ueber sogenanntes Isophloridzin;

von *Hugo Schiff.*

(Eingelaufen den 5. Juni 1885.)

Bekanntlich hat Rochleder*) das Phloridzin aus den Blättern des Apfelbaums als verschieden von dem aus der Wurzelrinde dargestellten Glycosid angesprochen und deshalb als Isophloridzin bezeichnet. Es entspricht demselben ein Isophloretin und eine Isophloretinsäure. Beide Reihen von Verbindungen zeigen fast gleiche Eigenschaften und die Unterschiede reduciren sich auf die folgenden :

1) Isophloridzin ist weit leichter spaltbar als Phloridzin.

2) Isophloretin ist in Aether weit löslicher als Phloretin.

3) Isophloretinsäure giebt mit Eisenchlorid keine Grünfärbung.

Ad 1) habe ich bereits vor mehreren Jahren dargethan **), dafs dasselbe Phloridzin, welches nach der Stas'schen Methode Wochen lang zu seiner Spaltung bedarf und ein röthlich gefärbtes Phloretin liefert, nach der von mir beschriebenen Methode in wenigen Minuten in ein fast farbloses Phloretin umgewandelt werden kann.

---

*) Zeitschr. f. Chem. 1868, 711.

) Diese Annalen **172, 356.

Ad 3) liefert das Verfahren, welches ich bereits damals (a. a. O.) beschrieben habe, bei nicht zu tief gehender Einwirkung des Kaliumhydroxyds eine Phloretinsäure, welche sich mit Eisenchlorid, in Folge einer geringen Menge anhängenden Phloroglucins, höchstens schwach violett färbt und ein solches Präparat besitze ich auch heute noch. In der letzten Zeit ist auch P. Trinius*) selbstständig zu der Vermuthung gelangt, dafs die Isophloretinsäure von Rochleder nur sehr reine Phloretinsäure gewesen sein müsse. — Bei mehreren Darstellungen von Phloretinsäure nach dem von mir beschriebenen Verfahren habe ich dieselbe immer nur wenig gefärbt erhalten und in keinem Fall gab sie eine grüne Eisenreaction. Wenn Trinius zu einem braunen Krystallbrei und zu einer eisengrünenden Verbindung gelangt ist, so mag dies wohl von einer zu intensiven Einwirkung der Kalilauge herrühren, wie dies auch bei dem ursprünglichen Verfahren von Hlasiwetz der Fall ist. Die die Grünfärbung veranlassende Substanz ist wohl ein Product einer weiter gehenden Einwirkung des Kalis auf Phloroglucin, Phloretinsäure oder Paraoxybenzoësäure, welche letztere, wie ich bereits früher bemerkt habe, immer als Nebenproduct entsteht, aber sehr leicht von der Phloretinsäure getrennt werden kann. Dafs ein Zusatz von Phloroglucin bei Phloretinsäure grüne Eisenfärbung hervorrufe, wie Trinius angiebt, habe ich nicht bestätigen können. Versuche, ob etwa Paraoxybenzoësäure in der Kalischmelze eine eisengrünende Verbindung (Protocatechusäure) erzeuge, haben nur negative Resultate geliefert.

Ad 2) haben wir in der gröfseren Aetherlöslichkeit des sogenannten Isophloretins den greifbarsten Unterschied zwischen beiden Reihen. In der That ist Phloretin in wasser- und alkoholfreiem Aether nur sehr wenig löslich, aber bereits

*) Diese Annalen **227**, 271.

vor mehreren Jahren (1880) habe ich beobachtet, dafs je nach der Qualität des Aethers die Löslichkeit des Phloretins darin eine in weiten Grenzen verschiedene ist und dafs besonders ein geringer Wassergehalt die Löslichkeit in auffallender Weise erhöht.

Das zu den nachfolgenden Bestimmungen verwandte Phloretin war nach der früher von mir gegebenen Methode dargestellt und war vollkommen frei von Phloroglucin und Phloretinsäure. Die Bestimmungen beziehen sich auf eine zwischen 15 und 17° schwankende Temperatur. Zur Bereitung der gesättigten Lösungen wurde gepulvertes Phloretin zwei Tage lang unter öfterem Umschütteln mit dem Lösungsmittel in Berührung gelassen, oder man liefs etwa zwei Stunden am Rückflufskühler kochen und dann in Gegenwart überschüssigen Phloretins 16 bis 20 Stunden lang (über Nacht) erkalten. In der ersteren Weise zeigte es sich relativ schwierig, gesättigte Lösungen zu erhalten. Uebrigens habe ich sämmtliche Lösungen selbst bereitet und in das Wägegefäfs eingefüllt. Bei Ausführung der Bestimmungen bin ich aber von Dr. G. Pellizzari in dankenswerthester Weise unterstützt worden.

Aether 0,720 von Kahlbaum, frisch rectificirt :

	Lösung	Phloretin	pro Mille
1. Auszug	g 186,0	0,779	4,19
2. „	g 76,925	0,324	4,20.

Derselbe Aether mit 1 pC. (im Gewicht) Wasser versetzt :

	Lösung	Phloretin	pro Mille
2. Auszug	g 39,366	1,877	47,7
3. „	g 23,619	1,275	53,9.

Aether 0,722 von Trommsdorff, über Chlorcalcium destillirt und mit 1 pC. Wasser versetzt :

	Lösung	Phloretin	pro Mille
1. Auszug	g 23,093	1,142	49,4
2. „	g 18,640	1,020	54,7.

Aether mit überschüssigem Wasser geschüttelt und damit gesättigt *) :

	Lösung	Phloretin	pro Mille
Kahlbaum	g 25,680	1,062	41,3
Trommsdorff	g 20,960	0,725	34,6.

Aether 0,728 über Chlorcalcium destillirt; wasserfrei, aber etwas Alkohol enthaltend :

Lösung	Phloretin	pro Mille
g 59,777	1,028	17,2.

Nach den vorstehenden Bestimmungen ist also Phloretin in reinem Aether sehr wenig löslich; aber ein geringer Wassergehalt des Aethers macht das Phloretin darin 12 bis 13 mal löslicher. Diese Thatsache ist an und für sich schon auffallend, aber sie wird noch auffallender dadurch, dafs Phloretin in Wasser allein noch weit weniger löslich ist als in Aether :

wässerige Lösung	Phloretin	pro Mille
g 50,626	0,006	0,12
g 55,779	0,007	0,125.

Die Annahme, dafs sich etwa ein in Aether löslicheres Phloretinhydrat bilde, hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich. — Phloretin ist sehr löslich in Alkohol und leicht löslich auch in alkalischen Flüssigkeiten. Man hätte also vermuthen können, dafs sich in wasserhaltigem Aether, bei Gegenwart von Phloretin, rasch eine gewisse Menge von Alkohol bilde, oder dafs geringe Mengen organischer Basen, bei Gegenwart von Wasser, die vermehrte Löslichkeit bewirken könnten. Um hierüber Aufschlufs zu erlangen wurde dann später und mit einer neuen Sendung von Aether die folgende Versuchsreihe durchgeführt.

Aether 0,720 von Kahlbaum, t = 15 bis 17°.

Lösung	Phloretin	pro Mille
g 70,335	0,2684	3,8.

*) Alkoholfreier Aether löst nicht ganz 2 pC. Wasser.

Derselbe Aether mehrere Tage mit wenigen cbcm concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und mit hoher Rückflufsröhre rectificirt :

Lösung	Phloretin	pro Mille
g 85,480	0,2882	3,4 *).

Der so behandelte Aether mit 1 pC. absoluten Alkohols versetzt :

	Lösung	Phloretin	pro Mille
1. Auszug	g 76,777	1,957	25,4
2. „	g 34,190	0,695	20,3
3. „	g 39,471	0,935	23,7.

Der mit Schwefelsäure behandelte Aether mit 1 pC. Wasser versetzt :

	Lösung	Phloretin	pro Mille
1. Auszug	g 51,654	1,8626	36,1
2. „	g 34,195	1,6254	47,5
3. „	g 39,133	1,7136	43,8.

Eine geringe Alkoholmenge erhöht also die Löslichkeit des Phloretins in Aether viel weniger als eine gleiche Wassermenge. Nach der zuletzt mitgetheilten Versuchsreihe beruht also dieses eigenthümliche Verhalten weder auf einer Alkoholbildung, noch auf Gegenwart von organischen Basen. Aus dem hier Dargelegten ergiebt sich indessen, dafs die Unterschiede, welche Rochleder für Isophloridzin und seine

*) Nachdem mir dieses eigenthümliche Verhalten des Phloretins bekannt geworden, hatte Prof. W. Körner in Mailand, auf mein Ersuchen, die Güte, ein aus Edinburger Phloridzin nach der älteren Methode durch wochenlanges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure dargestelltes Phloretin auf seine Aetherlöslichkeit untersuchen zu lassen (November 1880). Die Lösungen wurden mit reinem Aether durch Zusammenschütteln bereitet bei einer Temperatur, welche Nachts auch beträchtlich unter 12° sank. Unter diesen Verhältnissen ergab sich, auf Gewicht berechnet, eine Löslichkeit von 2,9 bis 3,5 pro Mille. — Wurden 2 pC. Wasser zugesetzt (in welchem Fall aber das Phloretin stark durchfeuchtet blieb), so konnte unter diesen Umständen eine gröfsere Löslichkeit *nicht* beobachtet werden.

Derivate als charakteristisch angab, sich in keiner Weise als charakteristisch erweisen. Es ist nun überhaupt schwer, für etwas Negatives einen positiven Beweis beizubringen und wenn man auch bei Uebereinstimmung aller übrigen Eigenschaften die Ueberzeugung haben kann, dafs das sogenannte Isophloridzin nicht von gewöhnlichem Phloridzin verschieden ist, so wäre es doch passend, wenn diese Identität durch Vergleichung des aus Wurzelrinde und Blättern desselben Apfelbaums dargestellten Präparats noch einmal bestimmt erwiesen werden könnte. Soviel aber steht jedenfalls fest, dafs, wenn Rochleder die in Vorstehendem dargelegten Verhältnisse gekannt hätte, er das sogenannte Isophloridzin gewifs nicht als vom gewöhnlichen Phloridzin verschieden betrachtet haben würde und bei reiflicher Erwägung werden nun wohl auch die meisten Chemiker geneigt sein, diese Unterscheidung definitiv fallen zu lassen.

Schliefslich noch die Bemerkung, dafs das von Hlasiwetz durch Schmelzen von Phloretinsäure mit Phloroglucin dargestellte sogenannte Alphaphloretin immer noch in der Literatur mitgeführt wird, obwohl R. Benedikt*) bereits vor neun Jahren dargethan hat, dafs dasselbe nur unreines Phloroglucinanhydrid (Phloroglucid) war. Es ist also bis jetzt nur die Existenz eines einzigen Phloretins bestimmt erwiesen; hierbei ist aber zu beachten, dafs eine Reihe neuerer, unter sich gut übereinstimmender Analysen des Phloretins**) mit der allgemein angenommenen und den Zersetzungsproducten entsprechenden Formel $C_{15}H_{14}O_5$ kaum in Einklang zu bringen ist.

Florenz, Universitätslaboratorium.

---

*) Diese Annalen **185**, 119.

**) J. Löwe, Zeitschr. anal. Chem. 1876, 28.

Geschlossen am 3. Juli 1885.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

H. KOPP, A. W. HOFMANN, A. KEKULÉ,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND **230**.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1885.

Inhaltsanzeige des 230. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mittheilung aus der organischen Abtheilung des chemischen Laboratoriums zu Aachen :

La Coste, W. und Sorger, C., über Para- und Orthophenylchinolin 1

Szymanski, F., über die Allylschwefelsäure und einige Salze derselben 43

Herrmann, Dr. P. und Tollens, B., über den Zucker der Schneebeeren [Symphoricarpus racemosa (Michaux)] . . . 50

Hesse, O., über Cupreïn und Homochinin 55

Bernthsen, August, Studien in der Methylenblaugruppe . . 73

Zweites Heft.

Bernthsen, August, Studien in der Methylenblaugruppe ; Fortsetzung 137

Raschig, F., zur Kenntnifs des Jodstickstoffs 212

Derselbe, Verhalten einiger organischen Jodstickstoffe . . . 221

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn :

Wallach, O., zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele ; dritte Abhandlung 225

Drittes Heft.

Seite

Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Graz :

Garzarolli-Thurnlackh, K. und Schacherl, G., über das Chlormonoxyd 273

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald :

Hasse, Dr. H., über die Amidotoluoldisulfonsäure : $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{3}{S}O_3H . \overset{5}{S}O_3H$. 286

Foth, Dr. G., über eine Nitrotoluidinsulfonsäure . . . 298

Richter, Dr. L., über zwei Disulfonsäuren des p-Toluidins 313

Sartig, Dr. J., über die o-Amido-m-xylolsulfonsäure . . 333

Mittheilung aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig :

Knöfler, O., zur volumetrischen Bestimmung der Erdalkalien und der gebundenen Schwefelsäure 345

Hagen, Max, über das Lupanin, ein Alkaloïd aus dem Samen der blauen Lupine, Lupinus angustifolius 367

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN DER CHEMIE.

230. Band.

Mittheilung aus der organischen Abtheilung des chemischen Laboratoriums zu Aachen.

(Eingelaufen den 16. April 1885.)

Ueber Para- und Orthophenylchinolin;

von *W. La Coste* und *C. Sorger.*

(Hierzu Tafel I.)

Die Untersuchung der Chinolin- und Pyridinbasen, die man als Zersetzungsproducte vieler natürlich vorkommender Alkaloïde auftreten sieht und wahrscheinlich als Stammsubstanzen der meisten Körper dieser Gruppe betrachten kann, hat in neuerer Zeit ein erhöhtes Interesse erlangt, besonders seitdem durch Baeyer's *) Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyril die Constitution dieser Basen und damit auch ihre Beziehungen zu den Gliedern der aromatischen Reihe, mit denen sie im Verhalten viele Aehnlichkeit zeigen, aufgeklärt worden sind.

Ganz besonders gefördert wurde das Studium des Chinolins und seiner Derivate durch die von Skraup aufgefundene Synthese der Base aus Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure, welche sich auch auf die verschiedenartigsten

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1320.

Derivate des Anilins ausdehnen läfst und es ermöglicht, zahlreiche Abkömmlinge des Chinolins direct, d. h. ohne von der fertigen Base auszugehen, in beliebiger Menge darzustellen.

In der gleichen Weise wie Anilin reagiren nicht nur die Amidderivate anderer Benzolkohlenwasserstoffe und ihrer Chlor- und Bromverbindungen, sondern auch die Amidosubstitutionsproducte von Phenolen, aromatischen Carbonsäuren, Nitroverbindungen, Sulfosäuren und dgl., doch ist die Umsetzung häufig keine so glatte wie beim Chinolin.

Man erhält als Nebenproduct meist eine gröfsere oder geringere Menge harzartiger Substanzen, die ihre Entstehung wohl hauptsächlich dem bei der Reaction verwendeten Nitrokörper verdanken, der, wie es scheint, viel schwerer in ein Chinolinderivat verwandelt wird, als die Amidverbindung und wohl vorwiegend als Oxydationsmittel wirkt.

Für diese Ansicht spricht namentlich auch die Thatsache, dafs man, ohne eine erheblich schlechtere Ausbeute zu erzielen, bei der Darstellung von Chinolinderivaten an Stelle des der betreffenden Amidverbindung entsprechend zusammengesetzten Nitrokörpers ebenso gut auch Nitrobenzol verwenden kann, und dafs trotzdem in den meisten bis jetzt beobachteten Fällen das so dargestellte Chinolinderivat so gut wie frei ist von Chinolin.

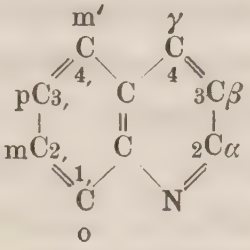
Auch die im Folgenden beschriebenen Phenylchinoline wurden mit Hülfe der Skraup'schen Reaction unter Anwendung von Nitrobenzol gewonnen.

Da sich das Glycerin unter dem Einflufs wasserentziehender Mittel leicht in Acroleïn verwandelt und da sich überdies nach den Versuchen von W. Königs*) Chinolin auch durch trockene Destillation von Acroleïnanilin erhalten läfst, darf man annehmen, dafs dieser Aldehyd in erster Phase auch bei

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 911.

der Skraup'schen Reaction entsteht. Diese Annahme erhält eine weitere Stütze durch die Bildung eines Phenylchinolins beim Erhitzen von Zimmtaldehyd oder Phenylacroleïn mit Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure.

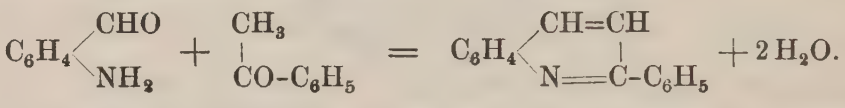
Vom Chinolin lassen sich, wie aus dessen Constitutionsformel :



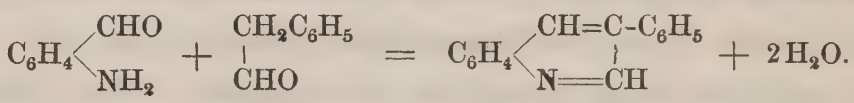
hervorgeht, durch Einführung eines heterogenen Elementatoms oder einer Atomgruppe an Stelle von Wasserstoff sieben Monosubstitutionsproducte ableiten, von denen drei durch Ersetzung der Wasserstoffatome des Pyridinringes und vier durch Substitution im Benzolrest hervorgehen. Die ersteren müssen nach der Skraup'schen Reaction entstehen, wenn man entsprechende Derivate des Glycerins oder Acroleïns bei Gegenwart von Nitrobenzol und Schwefelsäure auf Anilin einwirken läfst; die letzteren, wenn man von den Substitutionsproducten des Anilins ausgeht und diese mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure behandelt. Es bildet sich im letztgenannten Fall aus einer Ortho- und Paraverbindung nur je ein Chinolinderivat, während aus einer Metaverbindung zwei Isomere entstehen können. Bei keiner Chinolinverbindung sind übrigens bis jetzt alle der Theorie nach möglichen Isomeren erhalten worden.

Aus der Reihe der Phenylderivate des Chinolins kennt man drei Isomere; von diesen entstehen zwei durch Einführung des Phenylrestes in den Pyridinring für die an den Stellen α und β stehenden Wasserstoffatome und eines durch Ersetzung von Wasserstoff am Platze p des Benzolrings.

Das bei 84° schmelzende, in seideglänzenden Nadeln krystallisirende α-Phenylchinolin wurde von Grimaux*) durch Wechselwirkung von Anilin, Zimmtaldehyd und Nitrobenzol bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, von Döbner und v. Miller**) durch Erhitzen der gleichen Substanzen mit rauchender Salzsäure erhalten. Die gleiche Verbindung bildet sich nach Friedländer und Göhring***) auch beim Erwärmen von o-Amidobenzaldehyd mit Acetophenon und etwas Natronlauge :



In ähnlicher Weise wurde aus o-Amidobenzaldehyd und Phenylacetaldehyd das β-Phenylchinolin gewonnen, welches ein bei niedriger Temperatur erstarrendes, farbloses Oel bildet :



Das dritte, durch Substitution im Benzolkern entstehende p-Phenylchinolin wurde von dem Einen †) von uns aus p-Amidodiphenyl, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure dargestellt.

Diese letztgenannte Verbindung und einige ihrer Derivate, sowie ein viertes Isomeres, das o-Phenylchinolin, welches in entsprechender Weise aus o-Amidodiphenyl erhalten wurde, sind Gegenstand der nachstehenden Untersuchung.

Darstellung des zur Gewinnung von p-Phenylchinolin nöthigen Diphenyls und p-Amidodiphenyls.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des p-Phenylchinolins diente das Diphenyl, welches sich nach der von

*) Compt. rend. **96**, 584.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 1665.

***) Daselbst **16**, 1835.

†) Daselbst **15**, 562.

Berthelot*) angegebenen Methode beim Hindurchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr leicht in grofser Menge gewinnen läfst.

Der Apparat, dessen man sich bei diesem Verfahren bediente, war dem von A. Michaelis**) zur Darstellung von Monophenylphosphorchlorür construirten „Phosphenylapparat“ nachgebildet und ermöglichte es, die Benzoldämpfe wochenlang ohne Unterbrechung einer lebhaften Glühhitze auszusetzen. Die Anordnung des Apparats, der ganz ausgezeichnet functionirte und sich auch zu anderen ähnlichen Zwecken mit Vortheil verwenden läfst, soll in Folgendem in soweit etwas näher angegeben werden, als er von dem von A. Michaelis beschriebenen Phosphenylapparate abweicht.

Das Benzol wird in einem geräumigen Siedekolben A (vgl. Abbildung Taf. I), der mindestens 6 bis 8 Liter fafst und nicht ganz bis zur Hälfte mit Flüssigkeit angefüllt ist, durch einen mit doppeltem Drahtnetz bedeckten niedrigen Gasofen erhitzt. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen eine Durchbohrung ein schräg abgeschnittenes Bleirohr eingesetzt wird, welches über der Flüssigkeit im Hals des Kolbens endigt. Das obere Ende dieses Rohres wird T-förmig in ein kurzes, ziemlich weites, beiderseits offenes Bleirohr eingelöthet, welches, während der Apparat im Gang ist, am einen Ende durch einen mit Gummiring versehenen Glasstopfen verschlossen wird; in das andere Ende ist ein etwa anderthalb Meter langes, 2 cm weites Eisenrohr eingelöthet, welches in einem schräg nach aufwärts gestellten Verbrennungsofen von grofser Heizkraft zum lebhaften Rothglühen gebracht werden kann. Dieses Eisenrohr ist in der Nähe der Stelle, wo es

*) Zeitschr. f. Chem. 1866, 707.

) Diese Annalen **181, 283.

den Ofen verläfst, schwach nach unten gebogen und in das Ansatzrohr r einer bleiernen Vorlage eingelöthet; um das Abschmelzen des Bleistutzens zu verhindern, wird der zwischen Ofen und Vorlage liegende Theil der Röhre durch Ueberrieselung mit Wasser gut gekühlt. Die Vorlage besteht aus einem kurzen, beiderseits verschlossenen, etwa 30 cm langen Bleicylinder von 6 cm Durchmesser, welcher aufser dem genannten, über der Mitte angebrachten Bleistutzen noch einen gleich weiten Ansatz auf der gegenüber liegenden Seite besitzt, in den ein schräg aufwärts gerichteter Kühler eingesetzt wird, welchen die entweichenden Gase passiren müssen; ein drittes engeres, ungefähr 70 cm langes Bleirohr ist in den Boden der Vorlage eingelöthet. An dieses letztere ist mittelst einer Kupplung ein gleich weites Bleirohr angeschraubt, das dicht über dem Boden des Siedekolbens endigt und die condensirten Dämpfe nach diesem zurückführt. Auf diese Weise streichen die Benzoldämpfe stets von neuem durch das glühende Rohr, während sich das unter dem Einflufs der hohen Temperatur entstandene hochsiedende Diphenyl im Siedekolben ansammelt. Der letztere steht wie beim Phosphenylapparat aufserdem noch mit einem zweiten leeren (Sicherheits-) Kolben durch ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr in Verbindung, welches in beiden Gefäfsen bis auf den Boden reicht. Vom oberen Ende des Kühlers führt ein langes abwärts gerichtetes Glasrohr zu einem zweiten Sicherheitskolben, der aufserdem noch mit einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Waschflasche verbunden ist, durch welche die den Apparat verlassenden Gase austreten müssen.

In dieser Weise zusammengestellt hat der Apparat fast keine Beaufsichtigung nothwendig, auch sind Verluste an Material fast vollständig ausgeschlossen, weil sich im Fall einer etwa eintretenden Verstopfung der Röhren das Destillat

und der Inhalt des Siedekolbens stets in den beiden Sicherheitskolben ansammelt.

Bei richtigem Gang der Operation, wenn die Benzoldämpfe nicht zu rasch durch das glühende Rohr hindurchgehen, müssen die Gase stofsweise in kurzen Intervallen durch das Sperrwasser entweichen. Die Ausbeute an Diphenyl, das man so in kurzer Zeit in grofsen Mengen erhalten kann, ist eine sehr befriedigende und das Verfahren, weil absolut mühelos und ohne nennenswerthen Zeitaufwand durchführbar, dem von Lüddens*) und G. Schulz**) angegebenen vorzuziehen.

Von Zeit zu Zeit wird der Inhalt des Siedekolbens der Destillation unterworfen; das von Benzol befreite Diphenyl enthält verhältnifsmäfsig nur sehr geringe Mengen höher siedender Producte und ist nach einmaliger Destillation zur weiteren Verarbeitung rein genug.

Das p-Nitrodiphenyl und aus diesem das p-Amidodiphenyl wurde nach den Angaben von G. Schulz***) sowohl durch Digeriren von fein zerriebenem Diphenyl mit concentrirter Salpetersäure, als auch durch Kochen einer Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig mit starker Salpetersäure gewonnen. Die letztere Methode ist unstreitig die bessere wie bequemere und namentlich bei der Verarbeitung gröfserer Mengen vorzuziehen, denn sie liefert ein Product, das viel weniger unverändertes Diphenyl enthält, als das nach dem erstgenannten Verfahren dargestellte.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigte das p-Nitrodiphenyl den richtigen Schmelzpunkt 113°. Die Ueberführung in p-Amidodiphenyl fand in bekannter Weise durch Reduction mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol statt.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 870.

) Daselbst **9, 547.

***) Diese Annalen **174**, 210.

Das aus der abgegossenen Lösung in krystallinischer Form sich ausscheidende Zinndoppelsalz gelangte bei der Darstellung des p-Phenylchinolins theilweise direct zur Verwendung, theilweise wurde es auch in die freie Base verwandelt; hierzu eignet sich sehr gut das Verfahren von Osten *), welcher das Reductionsproduct mit Natronlauge alkalisch macht und die in Freiheit gesetzte Base mit den Wasserdämpfen abdestillirt. Als Destillationsgefäfs diente eine ungefähr 10 l fassende gufseiserne Retorte von der Gestalt eines Erlenmeyer'schen Kolbens, die von aufsen geheizt wurde, während gleichzeitig in die Flüssigkeit ein Strom stark erhitzten Wasserdampfs eintrat. Man kann auf diese Weise das Amidodiphenyl ziemlich rasch und in reinem Zustand aus dem Reactionsproduct isoliren und erhält es als zusammengeschmolzene Masse vom Schmelzpunkt 48 bis 49°.

p-Phenylchinolin.

Darstellung und Verhalten. — Das p-Phenylchinolin wurde entsprechend der Skraup'schen Chinolinsynthese aus p-Amidodiphenyl jedoch unter Anwendung von Nitrobenzol an Stelle von p-Nitrodiphenyl in folgender Weise gewonnen: 34 g p-Amidodiphenyl mischt man in einem geräumigen Kolben mit 75 g Glycerin, 65 g concentrirter Schwefelsäure und 20 g Nitrobenzol und erhitzt die dicke Masse, welche sich anfangs von selbst erwärmt, vorsichtig auf dem Sandbad am Rückflufskühler. Nach einiger Zeit beginnt die Einwirkung; es tritt Dampfentwicklung ein und die Mischung geräth allmählich ins Sieden, doch findet keine so stürmische Reaction statt, wie dies bei der Chinolindarstellung leicht der Fall ist. Man erhält die Mischung mehrere Stunden in gelindem Kochen, verdünnt dann mit Wasser und entfernt zunächst das unver-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 171.

änderte Nitrobenzol durch Destillation mit Wasserdampf. Der Rückstand wird alkalisch gemacht, wobei die Base anfangs weifs ausfällt, aber bald in Folge mit ausgeschiedener Verunreinigungen, die in Berührung mit Luft rasch blaugrün, dann braun werden, eine dunkle Färbung annimmt. Die Reinigung des p-Phenylchinolins, das mit den Wasserdämpfen nur wenig flüchtig ist, läfst sich in folgender Weise bewerkstelligen. Man schüttelt entweder die alkalische Flüssigkeit sammt dem Niederschlag in einem grofsen Scheidetrichter mehrmals mit Benzol aus, das die Base leicht löst, oder man filtrirt den Niederschlag ab und löst ihn nach dem Trocknen durch Erwärmen in Benzol; letzteres ist mehr zu empfehlen, weil sich das Benzol gewöhnlich erst nach längerem Stehen und überdies unvollständig von der alkalischen Flüssigkeit trennt, was leicht Verluste zur Folge hat. Die Benzollösung wird durch Behandeln mit festem Aetzkali getrocknet und durch Filtration von den ausgeschiedenen, schwarzen, theerartigen Producten getrennt; man entfernt sodann durch Destillation der Lösung aus dem Wasserbad den gröfsten Theil des Benzols und reinigt das hinterbliebene p-Phenylchinolin, welches trotz der Anwendung von Nitrobenzol frei von Chinolin ist, durch Destillation im luftverdünnten Raum; es geht unter dem Druck von 77 mm bei 260° als wasserhelles Oel über, das jedoch bald eine gelbliche Farbe annimmt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Häufig ist das nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbliebene Phenylchinolin noch durch eine Menge schwarzer Schmieren verunreinigt und liefert dann ein mehr oder weniger dunkel gefärbtes Destillat. Um dies zu verhüten, löst man das rohe Phenylchinolin durch Erwärmen in einer gröfseren Menge Aether, der die Verunreinigungen nicht aufnimmt, filtrirt, destillirt vom Filtrat den Aether ab und verfährt weiter, wie angegeben.

Auch aus dem ungereinigten Zinndoppelsalz des p-Amidodiphenyls läfst sich das p-Phenylchinolin in der oben erwähnten Weise erhalten. Durch eine Verbrennung des getrockneten Salzes wurde festgestellt, dafs 100 Th. desselben etwa 56 Th. freier Base entsprechen. Da jedoch das Zinnchlorürdoppelsalz auf das bei der Reaction benutzte Nitrobenzol reducirend wirkt und das entstehende Anilin unter Bildung von Chinolin an dem Procefs theilnimmt, so müssen die oben angegebenen Mengenverhältnisse in geeigneter Weise abgeändert werden.

Am vortheilhaftesten ist es, 30 g Zinndoppelsalz mit 60 g Glycerin, 50 g Schwefelsäure und 20 g Nitrobenzol zu erhitzen. Die Reinigung der Base wird in der schon beschriebenen Weise durchgeführt; doch ist dieselbe in diesem Fall etwas complicirter, weil man das p-Phenylchinolin auch noch von dem als Nebenproduct entstehenden Chinolin zu trennen hat. Der gröfste Theil des Chinolins läfst sich zwar durch Destillation mit Wasserdampf entfernen, doch ist diese Trennung keine vollständige. Um die letzten Antheile des anhängenden Chinolins zu beseitigen, mufs man das p-Phenylchinolin mehrmals aus Aether umkrystallisiren, in welchem es ziemlich schwer löslich ist. Die Krystalle werden dann noch mit reinem Aether abgespült, in Pulverform zwischen Filtrirpapier geprefst und, um noch Spuren anhaftenden Oels zu beseitigen, schliefslich am besten aus einem Gemenge von Aether mit etwas Benzol umkrystallisirt. Da bei diesen Manipulationen Verluste nicht zu vermeiden sind, ist die in zweiter Linie zur Darstellung der Base angegebene Methode weniger zu empfehlen.

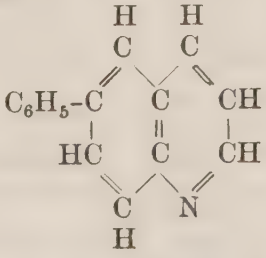
Einige weitere Versuche, die in der Absicht angestellt wurden, das p-Phenylchinolin auf eine weniger umständliche Weise darzustellen, ergaben nicht das gewünschte Resultat und sollen deshalb nur kurz erwähnt werden.

Da sich das Diphenyl nicht nur durch Erhitzen von Benzol auf höhere Temperatur, sondern auch leicht bei der Behandlung von Brombenzol mit Natrium bildet, so lag der Gedanke nahe, es könne sich das p-Phenylchinolin in entsprechender Weise aus p-Bromchinolin, Brombenzol und Natrium erhalten lassen. Eine Reaction trat auch wirklich beim Zusammenbringen der drei genannten Körper ein, jedoch nur auf Kosten des Brombenzols; das Bromchinolin blieb unverändert, obwohl der Versuch unter verschiedenen Bedingungen in der Kälte wie in der Wärme und unter Anwendung von Aether, Benzol, Xylol als Lösungsmittel durchgeführt wurde.

Bei dieser Gelegenheit ist noch zu erwähnen, dafs das von dem Einen von uns beschriebene p-Bromchinolin *), wenn es ganz rein ist, durch Abkühlen zum Erstarren gebracht werden kann und dann erst bei 24° wieder schmilzt. Das durch Abgiefsen des weniger leicht erstarrenden Antheils gereinigte p-Bromchinolin siedet bei 284°.

Auch bei Gegenwart von Chloraluminium konnte weder eine Einwirkung von p-Bromchinolin auf Benzol, noch von Brombenzol auf Chinolin festgestellt werden, und ebensowenig führte der Versuch zum Ziel, das p-Phenylchinolin entsprechend dem Diphenyl durch Destillation eines Gemenges von Chinolin und Benzol durch ein glühendes Rohr zu gewinnen.

Das p-Phenylchinolin, dem seiner Entstehung aus p-Amidodiphenyl gemäfs die durch die Formel:



ausgedrückte Constitution zukommt, ist in Wasser nur sehr

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 558.

wenig löslich; beim Erwärmen schmilzt es unter Wasser, und aus dem Filtrat von der geschmolzenen Masse scheiden sich nach längerem Stehen in der Kälte silberweifse, krystallinische Blättchen ab. In vollkommen reinem Zustande schmilzt es bei 110 bis 111° (nicht wie früher angegeben wurde bei 108 bis 110°). Unter gewöhnlichem Luftdruck siedet es bei einer den Siedepunkt des Quecksilbers übersteigenden Temperatur; unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 77 mm liegt sein Siedepunkt bei 260°. In Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, schwieriger in Aether und Petroleumäther. Mit Wasserdämpfen ist es nur schwer flüchtig; mit den Säuren bildet es in Wasser meist leicht lösliche Salze, deren Lösungen mit Ausnahme der des chromsauren Salzes blau fluoresciren.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts wurde mit Hülfe einer Westphal'schen Waage ausgeführt; das einemal wurde die Zahl 1,193 und bei einer zweiten Bestimmung 1,196 gefunden. Als Mittelwerth für das specifische Gewicht des geschmolzenen und wieder erstarrten p-Phenylchinolins bei 20° ergiebt sich aus den beiden Versuchen die Zahl 1,1945.

Aus Aether scheidet sich das p-Phenylchinolin in derben Krystallen ab, deren Messung Herr Dr. Oebbeke in München auszuführen die Güte hatte.

Die Krystalle gehören dem rhombischen System an. Das Axenverhältnifs ist a : b : c = 0,9887 : 1 : 2,8906. Die Flächen sind Combinationen der spitzen Pyramide (111) P mit (001) 0 P; an der unteren Seite ist noch eine flachere, stark gerundete und deshalb nicht bestimmbare Pyramide, daher hemimorph nach der Verticalaxe.

	Beobachtet	Berechnet
$111 : 1\bar{1}1$	= 46°17′	—
$111 : \bar{1}11$	= 46°55′	—
$111 : \bar{1}\bar{1}1$	= 27°15′	27°2′.

Zwillinge nach (001) 0 P, an denen aber stets der eine Krystall nur als kleines Blättchen ausgebildet war. Die Spaltbarkeit ist nach (010) $\infty \breve{P} \infty$; Axe a ist erste Mittellinie.

Uebereinstimmende Resultate erhielt auch Herr Dr. O. Lehmann *), der die Krystalle einer eingehenden mikroskopischen Untersuchung unterwarf.

Die Zwillingsbildung erfolgt nach seinen Angaben derart, dafs sich zwei Individuen in umgekehrter Stellung und zwar mit denjenigen Hälften, welche die stumpfere Pyramide zeigen, aneinanderlagern. Der Habitus ist ziemlich stark veränderlich mit den Lösungsmitteln und zwar ergab sich diesbezüglich folgendes :

Krystallisation aus Alkohol. — Beim raschen Wachsthum, also zu Anfang der Krystallisation ist die steile Pyramide vorherrschend und zwar entweder nur Pyramide einerseits, Basis andererseits (Taf. I, Fig. 1), oder Pyramide grofs, Basis klein einerseits; Pyramide klein, Basis grofs andererseits (Fig. 2). Je langsamer das Wachsen vor sich geht, um so mehr nähert sich der Habitus durch vorwiegende Ausbildung der Basis der Tafelform, wie die Figuren 3 und 4 zeigen. Zuweilen erscheint auch auf der stumpferen Seite die flache Pyramide, aber so unvollkommen, dafs sie mit der Basis eine stetig gewölbte Fläche bildet (Fig. 5). Bei Zwillingsbildung setzen sich die Individuen mit den stumpferen Hälften zusammen (Fig. 6). Gewöhnlich erscheinen solche Individuen, von oben gesehen, plattgedrückt parallel der Fläche, auf welche sie aufgewachsen sind (Fig. 7). Bei Zusatz von Anilin, Benzol oder Wasser zu der alkoholischen Lösung verschwindet die steile Pyramide fast ganz, die flache dagegen wird vorherrschend (Fig. 8, 9 und 10). Gewöhnlich sind die Krystalle nach der Base tafelartig ausgebildet und mit den gewölbten,

*) Vgl. Zeitschr. f. Kryst. **10**, 1.

d. h. die flache Pyramide tragenden Hälften zu einem Zwilling verwachsen (Fig. 11 und 12). Ist die flache Pyramide gut ausgebildet, so erscheinen demnach hier die Krystalle mit der Spitze verwachsen (Fig. 13).

Krystallisation aus Benzol. — Die Formen sind Combinationen von Basis einerseits und sehr schmaler, steiler Pyramide andererseits (Fig. 14). Die flache Pyramide ist gewöhnlich stark diagonal gestreift. In der Regel treten die Krystalle als Zwillinge auf. Bei dem in Fig. 15 gezeichneten Zwilling ist die obere Hälfte kleiner ausgebildet, aber regelmäfsig begrenzt; bei Fig. 16 ist die Begrenzung unregelmäfsig, ebenso bei Fig. 17. Am Rand des letzteren Krystalls sind noch drei kleinere Individuen in Zwillingsstellung angesetzt. Bei dem in Fig. 18 dargestellten Zwilling ist auch die steile Pyramide noch etwas ausgebildet; die Kante zwischen steiler und stumpfer Pyramide ist aber in Folge der Rundung der letzteren bis zur Basis abwärts gebogen. Da die Makro- und Brachydiagonale nahezu gleich sind, erscheinen diese Krystalle von oben gesehen sämmtlich als nahezu quadratische Tafeln. Immerhin kann man bei genauer Betrachtung die spitzeren Winkel unschwer von den stumpferen unterscheiden. Noch leichter ist dies möglich, wenn auch, wie bei Fig. 19, das Makropinakoïd erscheint. Gewöhnlich bildet sich an diesen Stellen auch das Makrodoma mit Pyramide alternirend aus, so dafs die Krystalle in der Richtung der Makrodiagonale verzerrt erscheinen (Fig. 20).

Krystallisation aus Anilin. — Die Formen sind im Allgemeinen den aus Benzol erhaltenen ähnlich, vielleicht noch etwas mehr gerundet. Aus einer Mischung von Anilin und Oel entstehen stark hemimorphe Krystalle, welche einerseits von einer halben, flachen Pyramide begrenzt sind, andererseits von der Basis. Sämmtliche Kanten sind gerundet; nur die Basis ist eben.

Sehr schön läfst die Lösung in Benzol die Contactbewegung *) der Flüssigkeit, d. h. die Strömung derselben gegen die Krystallfläche in Folge von Adhäsionswirkungen erkennen und deren Einflufs auf die Ausbildung der Krystalloberfläche beobachten. In der Nähe der wachsenden Krystallkanten bemerkt man nämlich wirbelförmige Bewegungen, wie sie in Fig. 21 angedeutet sind. Jedem Wirbel entspricht in Folge vermehrter Stoffzufuhr ein hackenartiger Auswuchs der Krystalloberfläche, welcher ebenso wie die Wirbel seinen Standort fortwährend wechselt, sich von der wachsenden Spitze dabei entfernend. So scheinen sich während des Wachsens fortwährend Schuppen über die Krystalloberfläche (in der Richtung der nach unten zielenden Pfeile Fig. 21) hinzuschieben; die Oberfläche kann sich also nicht eben ausbilden, sondern mufs gestreift werden.

Zu den Analysen dienten ganz farblose Krystalle, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren von destillirtem Phenylchinolin aus Alkohol erhalten und bei 105° getrocknet wurden.

0,1535 g gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 0,495 CO_2 und 0,074 H_2O.

0,5414 g gaben nach der von Zulkowsky verbesserten volumetrischen Methode 34 cbcm N bei 26° und 747 mm Barometerstand, entsprechend 0,03706 N.

	Berechnet	Gefunden
C	87,80	87,94
H	5,37	5,35
N	6,83	6,84
	100,00.	

Salze des p-Phenylchinolins.

Von den Salzen des p-Phenylchinolins, die alle in Wasser leicht löslich sind, wurden das gut krystallisirende weinsaure und dichromsaure Salz näher untersucht.

*) Zeitschr. f. Kryst. 8, 451.

Saures weinsaures p-Phenylchinolin, $(C_6H_5)C_9H_6NC_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2 + 3H_2O$. — Wenn man einer wässerigen Lösung von Weinsäure unter Erwärmen so viel p-Phenylchinolin hinzufügt, als diese aufzunehmen vermag, so scheiden sich beim Erkalten der filtrirten Lösung zunächst schwer lösliche, silberglänzende Blättchen aus, welche, wie die nähere Untersuchung ergab, unverändertes p-Phenylchinolin waren; es scheint sich die Base in der Lösung ihrer Salze etwas leichter zu lösen, als in Wasser. Aus der von unverändertem Phenylchinolin abfiltrirten und durch Eindampfen concentrirten Lösung krystallisirte dann das saure weinsaure p-Phenylchinolin in weifsen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die 3 Mol. Krystallwasser enthielten. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 153°. Am einfachsten läfst sich das Salz darstellen durch Auflösen entsprechender Mengen Weinsäure und p-Phenylchinolin in Wasser und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation.

0,1935 g der krystallisirten Verbindung gaben 0,396 CO_2 und 0,0992 H_2O.

0,7298 g verloren bei 105° 0,0992 H_2O oder 13,45 pC. H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	55,74	55,81
H	5,62	5,69
H_2O	13,20	13,45.

Dichromsaures p-Phenylchinolin, $(C_6H_5 . C_9H_6N)_2H_2Cr_2O_7$. — Man erhält die Verbindung, wenn man zu einer Auflösung von p-Phenylchinolin in verdünnter Schwefelsäure Chromsäure im Ueberschufs hinzufügt. Das Salz krystallisirt aus stark verdünnten, wässerigen Lösungen nach längerem Stehen in centimeterlangen, rothgelben Nadeln, die unter Wasser schmelzen; sie sind schwer in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser und auch in Alkohol etwas löslich. Der Schmelzpunkt des trockenen Salzes liegt bei 136°.

0,887 g der mit Wasser sorgfältig abgewaschenen und bei 100° getrockneten Krystallnadeln ergaben bei vorsichtigem Erhitzen im Porcellantiegel, welches schliefslich bis zu lebhaftem Glühen gesteigert wurde, 0,215 g Cr_2O_3.

0,2025 g lieferten 0,425 CO_2 und 0,06 H_2O.

1,0288 g gaben 41 cbcm Stickstoff bei 22° und 752,5 mm Barometerstand, entsprechend 0,04611 g.

	Berechnet für $(C_6H_5C_9H_6N)_2Cr_2O_7H_2$	Gefunden
C	57,25	57,25
H	3,82	3,40
Cr	16,67	16,60
N	4,46	4,48.

Additionsproducte aus p-Phenylchinolin und Halogenalkylen.

Das p-Phenylchinolin vereinigt sich leicht mit den Halogenalkylen zu gelb gefärbten, gut krystallisirenden Additionsproducten.

p-Phenylchinolinmethyljodid, $C_6H_5C_9H_6NJCH_3 + 2\,H_2O$. — Zur Darstellung dieser Verbindung werden gleiche Theile Jodmethyl und p-Phenylchinolin in Benzol oder besser in Aether gelöst und im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden im Wasserbad erhitzt. Schon vorher bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Lösung sich unter Bildung des Additionsproducts zu trüben, doch geht die Reaction nur träge vor sich. Sobald die Einwirkung beendet ist, was man daran erkennt, dafs die Menge der ausgeschiedenen, dunkelgelben, krystallinischen Masse sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr vermehrt, wird der Inhalt der Röhre nach dem Verjagen des Aethers in heifsem Wasser gelöst und durch Filtriren durch ein nasses Filter von geringen Mengen eines dunklen Harzes getrennt. Das Filtrat wird zur weiteren Reinigung mit Thierkohle gekocht, worauf sich aus der nochmals filtrirten Lösung das p-Phenylchinolinmethyljodid in gelben langen prismatischen Krystallen ausscheidet, welche bei 194° zu einer rothen

Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung löst sich schwer in Aether und kaltem Wasser, reichlicher in Alkohol und leicht in siedendem Wasser; 1 Th. derselben braucht im Mittel 306 Th. Wasser von 20° und nach zwei nicht besonders übereinstimmenden Versuchen etwa 3 bis 4 Th. siedendes Wasser zur Lösung.

20,0184 g einer bei 20° gesättigten Lösung hinterliefsen 0,0594 Rückstand, entspr. 0,0655 der wasserhaltigen Verbindung; 1 Th. des krystallisirten Additionsproducts braucht demnach 304 Th. Wasser zur Lösung.

11,2565 g Lösung hinterliefsen 0,033 Rückstand, entspr. 0,0364 wasserhaltiger Substanz; danach löst sich 1 Th. der letzteren in 308 Th. Wasser.

0,3095 g der lufttrockenen Krystalle gaben 0,1895 Jodsilber, entspr. 33,14 pC. J; berechnet 33,09 pC.

0,997 g verloren im Luftbad bei 110° 0,0965, entspr. einem Wassergehalt von 9,67; berechnet 9,40 pC.

Beim Kochen einer wässerigen Lösung des p-Phenylchinolinmethyljodids mit frisch gefälltem Chlorsilber verwandelt sich dasselbe leicht in das entsprechende Chlorid, doch konnte die Verbindung, die in Wasser sehr leicht löslich ist, nicht in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten werden. Beim Eintrocknen über Schwefelsäure hinterbleibt sie als gelbliche, strahlig krystallinische Masse.

Platindoppelsalz des p-Phenylchinolinmethylchlorids, $(C_6H_5 . C_9H_6NCH_3Cl)_2PtCl_4$. — Wird die wässerige Lösung des p-Phenylchinolinmethylchlorids mit Platinchlorid im Ueberschufs versetzt, so scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus, der beim Erwärmen der Flüssigkeit in Lösung geht und nach einiger Zeit in kleinen gelben wasserfreien Nadeln auskrystallisirt.

0,2417 g bei 100° getrocknet gaben 0,0505 Pt, entspr. 20,89 pC.; berechnet 20,86 pC.

p-Phenylchinolinäthyljodid, $C_6H_5C_9H_6NJC_2H_5 + 1\,H_2O$ oder $+ 2\,H_2O$. — Die Verbindung wurde in der bei der

Darstellung des Methyljodidadditionsproducts angegebenen Weise aus p-Phenylchinolin und Jodäthyl durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhalten und durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Anwendung von frisch ausgeglühter Thierkohle gereinigt. Dabei erhält man den Körper in zwei verschiedenen Modificationen, die sich durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Zuerst bilden sich beim Erkalten der Lösung feine hellgelbe Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser; läfst man diese längere Zeit mit der Mutterlauge stehen, so verwandeln sie sich in derbe, gelbe Prismen, die nur 1 Mol. Krystallwasser enthalten, während die Krystalle der ersten Art allmählich verschwinden. Aus den durch Eindampfen concentrirten Mutterlaugen scheidet sich beim Stehen ein rother, flockiger, amorpher Körper aus, der die Krystalle leicht verunreinigt. Das wasserfreie Additionsproduct schmilzt bei 169° zu einer rothen Flüssigkeit.

I. 0,551 g der hellgelben Nadeln lufttrocken lieferten 0,322 Jodsilber oder 31,80 pC. J; obige Formel mit 2 Mol. Wasser erfordert 32,00 pC. J.

II. 0,671 g der derben Krystalle gaben 0,414 Jodsilber oder 33,32 pC. J; die Formel $C_6H_5C_9H_6NJC_2H_5 + H_2O$ verlangt 33,47 pC.

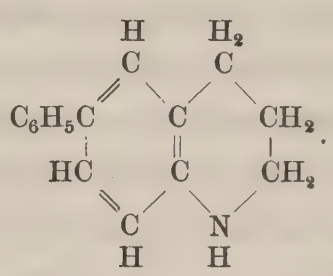
I. 1,245 g der hellgelben Nadeln verloren bei 110° 0,112 g oder 8,99 pC.; berechnet für $2H_2O$ 9,07.

II. 1,644 g der derben Krystalle verloren 0,0745 g oder 4,53 pC. H_2O; berechnet für $1 H_2O$ 4,75.

Derivate des p-Phenylchinolins, entstanden durch Anlagerung von Wasserstoff.

Das p-Phenylchinolin nimmt in Berührung mit Reductionsmitteln leicht vier Atome Wasserstoff auf und geht wie auch das Chinolin selbst in eine Tetrahydroverbindung über, die man sich entstanden denken kann durch Umwandlung zweier Doppelbindungen des Pyridinringes in einfache Bindungen und Sättigung der hierdurch am Stickstoff und an den Kohlenstoff-

atomen disponibel gewordenen Valenzen durch Wasserstoff. Die tertiäre Base, p-Phenylchinolin, geht dabei in eine secundäre über, welcher die durch nachstehende Formel ausgedrückte Constitution zukommt :



Zur Darstellung dieser Verbindung erwärmt man eine stark verdünnte Lösung von salzsaurem p-Phenylchinolin mit einem Ueberschufs von granulirtem Zinn unter zeitweiligem Zusatz von concentrirter Salzsäure, bis eine deutliche Wasserstoffentwicklung einzutreten beginnt. Aus der von ungelöstem Zinn abgegossenen und wenn nöthig filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten strohgelbe, nadelförmige Krystalle eines Zinndoppelsalzes aus. In die mit viel Wasser verdünnte Lösung dieses Reductionsproducts leitet man unter zeitweiligem Erwärmen auf 70° so lange Schwefelwasserstoff ein, bis in einer abfiltrirten Probe der Flüssigkeit bei weiterem Einleiten kein Niederschlag mehr entsteht, was erst nach längerer Behandlung mit Schwefelwasserstoff der Fall ist. Dabei fällt zu Anfang braunes Zinnsulfür, gegen Ende aber gelbes Schwefelzinn nieder, was einigermafsen auffallend erscheint, weil die Lösung des salzsauren Phenylchinolins während der Reduction stets mit einem Ueberschufs von Zinn in Berührung war.

Das Filtrat vom Schwefelzinn wird in einem weithalsigen Kolben unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff auf ein ziemlich kleines Volumen gebracht; unterläfst man das Einleiten von Schwefelwasserstoff während des Eindampfens, so färbt sich die Flüssigkeit erst roth, später

dunkelbraun, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines braunrothen Harzes.

Aus der in genannter Weise erhaltenen farblosen Lösung scheidet sich beim Erkalten das

Salzsaure Tetrahydro-p-phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_{10}N.HCl + 1^1/_2 H_2O$, in langen farblosen Nadeln ab, die sich in Wasser ziemlich schwer lösen; durch heifses Wasser erleiden sie eine theilweise Zersetzung unter Abscheidung von freier Base, welche eine Trübung der Lösung hervorruft. Von salzsäurehaltigem Wasser wird das Salz beim Erwärmen leicht aufgenommen; es löst sich ferner in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Benzol; in Schwefelkohlenstoff und Aether ist es unlöslich. Durch längeres Liegen an der Luft färbt es sich röthlich. Bei 204° schmilzt das Salz zu einer rothen Flüssigkeit, es fängt jedoch schon bei 190° an zu erweichen und wird dabei durchscheinend.

0,2463 g lufttrocken ergaben 0,597 CO_2 und 0,157 H_2O.

0,7815 g lieferten 0,4175 Chlorsilber.

	Berechnet für $C_6H_5C_9H_{10}N.HCl + 1^1/_2H_2O$	Gefunden
C	66,07	66,12
H	6,97	7,08
Cl	13,15	12,99.

Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fällt auf Zusatz von Natronlauge das *Tetrahydro-p-phenylchinolin* als weifser Niederschlag aus, der in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol unlöslich ist; von heifsem Wasser, Alkohol und Aether wird er gelöst, doch scheidet sich die Base aus diesen Lösungsmitteln harzartig aus und scheint sich überdies noch in Berührung mit der Luft leicht zu verändern, weshalb auch von einer Analyse derselben Abstand genommen wurde.

Pikrinsaures Tetrahydro-p-phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_{10}NC_6H_2(NO_2)_3OH$. — Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Tetrahydro-p-phenylchinolins mit einer

Lösung von Pikrinsäure, so entsteht ein gelber, voluminöser Niederschlag, der sich in viel heifsem Wasser löst. Beim Erkalten des Filtrats krystallisirt das Pikrat in feinen Nädelchen aus, die in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich sind, von Schwefelkohlenstoff aber nicht gelöst werden. Bei 165° schmilzt die Verbindung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

0,1766 g bei 105° getrocknet lieferten 0,375 CO_2 und 0,062 H_2O, entspr. 57,91 pC. C und 3,90 pC. H; berechnet 57,53 pC. C und 4,06 pC. H.

Das Tetrahydro-p-phenylchinolin liefert als secundäre Base wohl charakterisirte Derivate, in denen der Wasserstoff der NH-Gruppe durch Säureradicale ersetzt ist. Von solchen Derivaten wurden einige näher untersucht.

Nitrosotetrahydro-p-phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_9N(NO)$. — Fügt man zu einer mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung von salzsaurem Tetrahydro-p-phenylchinolin die zur Bildung der Nitrosoverbindung berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser gelöst, so entsteht sofort ein gelblichweifser Niederschlag, der sich nach einigem Stehen zu Boden setzt und eine dunkelgelbe bis rothgelbe Farbe annimmt. Man filtrirt den Niederschlag ab und löst ihn nach dem Trocknen unter Erwärmen in Petroleumäther, in dem er ziemlich schwer löslich ist. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Abkühlen derbe, gelbe Krystalle aus, die sich leicht in Benzol und Chloroform, schwieriger in Alkohol, Aether und Petroleumäther lösen und bei 111 bis 112° schmelzen.

0,2843 g lufttrocken lieferten 32 cbcm Stickgas bei 27° und 748 mm Barometerstand, entspr. 0,03474 g oder 12,05 pC. N; berechnet 11,76 pC. N.

Acetyltetrahydro-p-phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_9N(C_2H_3O)$. — Man erhält diese Verbindung sehr leicht, wenn man das salzsaure Salz des Tetrahydro-p-phenylchinolins mit einem Ueberschufs an Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflufskühler kocht. Die entstandene Essigsäure und das unveränderte Essigsäureanhydrid werden im Vacuum zum gröfsten Theil

abdestillirt, worauf man den Rückstand einige Zeit zur Zersetzung des noch hinterbliebenen Anhydrids mit Wasser kocht. Die wässerige Lösung wird zunächst durch Abgiefsen von dem dickflüssigen Reactionsproduct getrennt; man löst letzteres in Alkohol, fügt die vorhin abgetrennte Flüssigkeit bei und setzt noch so viel Alkohol hinzu, dafs das Ganze in der Wärme klar bleibt. Aus dieser filtrirten Lösung krystallisiren nach einiger Zeit centimeterlange, weifse, zu Büschel vereinigte Nadeln, welche einen seideähnlichen Glanz besitzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; schwieriger in Wasser und Aether; sie schmilzt bei 99 bis 100°.

0,1984 g der Krystalle gaben 0,59 CO_2 und 0,1225 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_5C_9H_9NC_2H_3O$	Gefunden
C	81,27	81,11
H	6,77	6,85.

Benzoyltetrahydro-p-phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_9NCOC_6H_5$. — Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man in einem Kölbchen mit Rückflufskühler 1 Th. salzsaures Tetrahydro-p-phenylchinolin mit 2 Th. Benzoylchlorid ungefähr 4 Stunden lang. Sobald die zu Anfang lebhafte Entwicklung von Salzsäure aufgehört hat, trägt man das grünlich gefärbte, dickflüssige Reactionsproduct in kaltes Wasser ein, läfst zur Zersetzung des überschüssigen Benzoylchlorids einige Zeit stehen und behandelt sodann die Masse zur Entfernung der Benzoësäure mit verdünnter Natronlauge. Den unlöslichen, harzartigen Rückstand nimmt man nach Entfernung des anhängenden Alkalis in verdünntem Alkohol auf, kocht die Lösung mit Thierkohle und erhält beim Erkalten die Verbindung in weifsen glänzenden, zu Rosetten vereinigten Tafeln, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Krystalle sind in starkem Alkohol sehr leicht, in wasserhaltigem etwas schwerer löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 137°.

0,24 g lufttrocken lieferten 0,7411 CO_2 und 0,137 H_2O.

0,1895 g gaben 0,586 CO_2 und 0,1085 H_2O.

0,2378 g „ 10,5 cbcm Stickgas bei 27° und 743 mm Barometerstand, entspr. 0,1132 N.

	Berechnet für $C_6H_5C_9H_9N, COC_6H_5$	Gefunden	
C	84,34	84,21	84,33
H	6,07	6,34	6,34
N	4,47	4,71	—

Methyltetrahydro-p-phenylchinolin.

Salzsaures Methyltetrahydro-p-phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_{10}NCH_3, HCl$. — Behandelt man die wässerige Lösung des durch Einwirkung von Chlorsilber auf das Jodmethyladditionsproduct des p-Phenylchinolins entstehenden p-Phenylchinolinmethylchlorids mit Zinn und Salzsäure, so erfolgt, wie beim p-Phenylchinolin, leicht Anlagerung von Wasserstoff. Sobald sich in der Flüssigkeit eine Wasserstoffentwicklung bemerklich macht, ein Zeichen, dafs die Reaction beendigt ist, giefst man die Lösung von ungelöstem Zinn ab, verdünnt stark mit Wasser und fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter gleichzeitigem Erwärmen alles in Lösung gegangene Zinn aus. Aus der durch Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrom concentrirten Flüssigkeit krystallisirt das in verdünnter Salzsäure leicht lösliche Salz erst nach längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure und über gelöschtem Kalk, der die in Menge vorhandene freie Salzsäure aufnimmt. Das Salz löst sich in Alkohol und Chloroform; in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich. Aus Alkohol erhält man es in feinen, concentrisch geordneten Krystallnädelchen. In salzsäurehaltigem Wasser löst es sich unverändert, mit reinem Wasser dagegen zersetzt es sich. Man erhält eine milchig getrübte Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen ein Theil der freien Base als Oeltröpfchen abscheidet. Das durch Ammoniak aus der wässerigen Lösung des salz-

sauren Salzes abgeschiedene Methyltetrahydro-p-phenylchinolin läfst sich leicht durch mehrmaliges Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether gewinnen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt die Base als weifses Pulver, das nicht in Krystallen erhalten werden konnte. Die Verbindung ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, kaltem Wasser; in Chloroform löst sie sich nur schwierig, leichter in heifsem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten theilweise ölartig ausscheidet.

Das salzsaure Salz der Base wurde der Analyse unterworfen.

0,2945 g der mit Alkohol abgewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle lieferten 0,159 Chlorsilber.

0,2 g gaben 0,541 CO_2 und 0,1301 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}NCl$	Gefunden
C	73,74	73,75
H	7,30	7,23
Cl	13,58	13,32.

Das *Platindoppelsalz* des Methyltetrahydro-p-phenylchinolins, welches auf Zusatz von Platinchlorid zu der mit freier Salzsäure versetzten Lösung des salzsauren Salzes als gelber, flockig krystallinischer Niederschlag ausfällt, ist nicht beständig. Das Salz verändert sich schon beim Trocknen und noch mehr seine in der Wärme hergestellte, wässerige Lösung, die sich rasch grün färbt, während sich beim Abkühlen ein röthliches Pulver abscheidet.

Jodwasserstoffsaures Methyltetrahydro-p-phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_{10}NCH_3$, HJ. — Reducirt man das p-Phenylchinolinmethyljodid mit Zinn und Salzsäure und verfährt in der beim Chlorid angegebenen Weise, so erhält man das in kleinen, derben Krystallen sich abscheidende, jodwasserstoffsaure Salz des Methyltetrahydro-p-phenylchinolins. Im Allgemeinen ist dasselbe dem Chlorid sehr ähnlich, zersetzt sich aber noch leichter mit Wasser, als dieses.

0,3325 g der mit Alkohol abgewaschenen Krystalle gaben 0,205 Jodsilber.

0,299 g lieferten 0,6 CO_2 und 0,147 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_5C_9H_{10}NCH_3HJ$	Gefunden
C	54,54	54,72
H	5,40	5,46
J	36,07	35,99.

Pikrinsaures Methyltetrahydro-p-phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_{10}CH_3N, C_6H_2(NO_2)_3OH$. — Giebt man zu der heifsen Lösung des salzsauren Methyltetrahydro-p-phenylchinolins eine Lösung von Pikrinsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und löst diesen durch stärkeres Erhitzen in der überstehenden Flüssigkeit, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten gelbe Krystallblättchen aus. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in kurzen, gelben Nadeln, welche in Chloroform und Benzol löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind und bei 147° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen.

0,217 g lufttrocken lieferten 0,4645 CO_2 und 0,096 H_2O oder 58,37 pC. C und 4,86 pC. H; berechnet 58,27 pC. C und 4,63 pC. H.

Methyltetrahydro-p-phenylchinolinmethyljodid, $C_6H_5C_9H_9CH_3N, CH_3J + H_2O$. — Das Methyltetrahydro-p-phenylchinolin vermag sich als tertiäre Base mit 1 Mol. eines Halogenalkyls zu vereinigen. Schliefst man eine alkoholische Lösung der Verbindung mit dem gleichen Gewicht Jodmethyl in ein Rohr ein, so findet schon in der Kälte eine geringe Einwirkung statt, die durch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbad zu Ende geführt wird. Man erhält als Reactionsproduct eine gelbe, krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Anwendung von frisch geglühter Thierkohle gereinigt wird. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in gelben Blättchen, denen jedoch meistens eine röthliche, harzartige Substanz anhaftet, von der man sie

durch Umkrystallisiren aus Alkohol befreien kann. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man derbe, prismatische Krystalle, die sich auch in Chloroform lösen, in Aether aber unlöslich sind; ihr Schmelzpunkt liegt bei 194 bis 195°.

0,3328 g lufttrocken gaben 0,203 Jodsilber oder 33,10 pC. J; berechnet 33,16.

0,24 g lieferten 0,4698 CO_2 und 0,1237 H_2O, entspr. 53,34 pC. C und 5,45 pC. H; berechnet 53,26 pC. C, 5,74 pC. H.

Substitutionsproducte des p-Phenylchinolins.

Während die im Vorhergehenden besprochenen Derivate des p-Phenylchinolins im Allgemeinen gut krystallisirende Substanzen sind, die sich verhältnifsmäfsig leicht in reinem Zustand erhalten lassen, besitzen die bis jetzt untersuchten Substitutionsproducte mit Ausnahme der Sulfosäuren nur ein sehr geringes Krystallisationsvermögen, was ihre Untersuchung zu einer schwierigen und sehr zeitraubenden macht.

Brom-p-phenylchinolin. — Behandelt man eine Lösung von p-Phenylchinolin in Eisessig in der Kälte mit der zur Bildung des Monobromids berechneten Menge Brom, das ebenfalls in Eisessig gelöst wird, so scheidet sich nach mehrtägigem Stehen aus concentrirten Lösungen ein rothes Oel ab, aus verdünnten dagegen rothe Krystallnadeln, die, wie es scheint, ein Bromadditionsproduct sind. Die Verbindung ist sehr unbeständig; beim Trocknen giebt sie Brom und Bromwasserstoff ab und zerfliefst wahrscheinlich unter Bildung des bromwasserstoffsauren Salzes eines bromirten p-Phenylchinolins. Aehnliche unbeständige Verbindungen erhält man, wenn an Stelle des Eisessigs Schwefelkohlenstoff oder Chloroform als Lösungsmittel in Anwendung kommen.

Versetzt man eine salzsaure Lösung von p-Phenylchinolin mit einer zur Bildung des Monobromids ausreichenden Menge Brom, so entsteht ein anfangs gelber Niederschlag, augenscheinlich wieder ein Bromadditionsproduct, welches seine

Farbe rasch ändert und beim Kochen schliefslich dunkelroth wird. Kocht man die alkoholische Lösung des Körpers längere Zeit, so scheiden sich aus dem sehr stark eingeengten Filtrat allmählich gelblich gefärbte, lange Krystallnadeln aus, die sich beim Trocknen nicht verändern; sie sind löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und Benzol; ihr Schmelzpunkt liegt bei 215 bis 216°. Die geringe Ausbeute, welche bei diesem Verfahren erzielt wurde, machte eine nähere Untersuchung des Körpers unmöglich.

Erhitzt man salzsaures p-Phenylchinolin mit Wasser und Brom einige Zeit im zugeschmolzenen Rohr, so erhält man ölige, mehr oder weniger gefärbte Substitutionsproducte, die nach dem Behandeln mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether und Entfernung des Lösungsmittels bei wochenlangem Stehen allmählich zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarren; eine reine, einheitliche Verbindung liefs sich jedoch auch auf diese Weise nicht erhalten.

Nitroderivate.

Während das Chinolin mit Salpetersäure, ohne sich zu verändern, erhitzt werden kann und erst bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure unter gleichzeitigem Erwärmen in eine Mononitroverbindung verwandelt wird, entstehen aus dem p-Phenylchinolin schon durch Einwirkung kalter concentrirter Salpetersäure nicht nur Mononitroverbindungen, sondern sogar sehr leicht ein Dinitroderivat. Dieses Verhalten des p-Phenylchinolins macht es wahrscheinlich, dafs die Nitrogruppen nicht in dem schwer angreifbaren Chinolinkern eintreten, sondern Wasserstoffatome des Radikals Phenyl ersetzen.

Mononitrophenylchinolin, $NC_{15}H_{10}NO_2$. — Diese Verbindung entsteht, wenn man zu einer Lösung von p-Phenylchinolin in Eisessig etwa das Doppelte der zur Bildung der Mononitroverbindung nöthigen Menge rauchender Salpetersäure

hinzufügt und die Mischung so lange erwärmt, bis eine Probe derselben beim Zusammenbringen mit Wasser einen starken Niederschlag giebt. Alsdann giefst man die Lösung in eine gröfsere Menge Wasser und erhitzt zum Sieden, wobei der entstandene Niederschlag allmählich verschwindet. Beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Nitrophenylchinolin als voluminöse, undeutlich krystallinische Masse von hellgelber Farbe aus. Die Verbindung löst sich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, ohne jedoch aus einem dieser Lösungsmittel gut zu krystallisiren; ihr Schmelzpunkt liegt bei 173°.

0,177 g bei 100° getrocknet lieferten 0,4659 CO_2 und 0,068 H_2O.

0,2144 g ergaben 20,5 cbcm Stickgas bei 15° und 750 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}N(NO_2)$	Gefunden
C	72	71,78
H	4	4,26
N	11,2	11,06.

Das auf obige Weise erhaltene Mononitrophenylchinolin löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Säuren und zeigt somit deutlich basische Eigenschaften; wahrscheinlich ist es jedoch keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge zweier in ihrem Verhalten einander sehr nahestehenden isomeren Körper. Für diese Annahme spricht namentlich das Verhalten des Nitroproducts gegen Platinchlorid; mit Sicherheit konnte die Frage jedoch nicht entschieden werden, weil die Verbindungen nur ein sehr geringes Krystallisationsvermögen besitzen.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Mononitrophenylchinolins mit Platinchlorid im Ueberschufs, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit nur zum Theil in Lösung geht. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein *Platindoppelsalz* $[C_{15}H_{10}(NO_2)N.HCl]_2PtCl_4$ in undeutlichen gelben Nädelchen aus.

0,1905 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten nach vorsichtigem Glühen 0,041 g oder 21,52 pC. Pt; berechnet 21,63 pC.

Der in siedendem Wasser unlösliche Theil des durch Platinchlorid erzeugten Niederschlags geht beim Behandeln mit Alkohol und concentrirter Salzsäure in der Wärme langsam in Lösung und beim Erkalten scheidet sich ein Platindoppelsalz in warzenförmig vereinigten undeutlichen Krystallen aus.

0,2465 g bei 100° getrocknet lieferten nach dem Glühen 0,0532 oder 21,57 pC. Pt; berechnet 21,63 pC. Pt.

Wie schon oben bemerkt wurde, gehören die beiden Platindoppelsalze wahrscheinlich zwei isomeren Nitrophenylchinolinen an; die Möglichkeit ist jedoch nicht ausgeschlossen, dafs die Verschiedenheit der beiden Platinverbindungen auch in anderen zufälligen Umständen ihren Grund hat.

Dinitrophenylchinolin, $C_{15}H_9N(NO_2)_2$. — Diese Verbindung entsteht sehr leicht beim Eintragen von p-Phenylchinolin in kalte oder erwärmte rauchende Salpetersäure. Der beim Eingiefsen dieser Lösung in eine gröfsere Menge Wasser ausfallende Niederschlag ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und Benzol. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt er in gelblichweifsen, gruppenförmig vereinigten Kryställchen, die bei 208° schmelzen.

0,219 g bei 105° getrocknet ergaben 0,4885 CO_2 und 0,065 H_2O, entspr. 61,01 pC. C nnd 3,29 pC. H.

Die Formel $C_{15}H_9N(NO_2)_2$ verlangt 61,00 pC. C und 3,05 pC. H.

Phenylchinolinsulfosäuren.

In gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure löst sich das p-Phenylchinolin beim Erwärmen leicht auf und nach zwei- bis dreitägigem Digeriren der Lösung auf dem Wasserbad ist die Base vollständig in zwei isomere Monosulfosäuren umgewandelt; bei Anwendung von kalter rauchender Schwefel-

säure verläuft die Reaction bedeutend rascher. Sobald die Einwirkung beendet ist, was man daran erkennt, dafs Natronlauge in einer mit Wasser verdünnten Probe der Lösung keine Trübung mehr hervorbringt; giefst man die dunkelbraune, fluorescirende Flüssigkeit in die zehnfache Menge Wasser ein und erhitzt zum Sieden bis der Niederschlag, welcher beim Verdünnen mit Wasser entsteht, in Lösung gegangen ist. Da sich die letzten Antheile desselben häufig schwer lösen, kann man auch abfiltriren und den Rückstand mit einer neuen Menge siedenden Wassers behandeln. Aus den vereinigten Flüssigkeiten krystallisirt beim Erkalten die im Folgenden als α-Phenylchinolinsulfosäure bezeichnete Verbindung in langen Nadeln aus; neben diesen Krystallen erhält man gleichzeitig geringe Mengen einer β-Phenylchinolinsulfosäure, die in kleinen Blättchen krystallisirt. Die letztere Säure befindet sich zum gröfsten Theil in der Mutterlauge; die vollständige Trennung beider läfst sich mit Hülfe der nachstehend beschriebenen Ammoniaksalze ziemlich leicht durchführen.

Versetzt man die wässerige Lösung beider Sulfosäuren mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction und verjagt das im Ueberschufs zugesetzte Ammoniak auf dem Wasserbad, so krystallisirt aus der genügend concentrirten, neutral reagirenden Flüssigkeit zunächst das Ammoniaksalz der α-Säure in glänzenden, bläulichweifs gefärbten Blättchen aus, die in heifsem Wasser leicht, in kaltem bedeutend schwerer löslich und in Alkohol unlöslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt über 310°.

0,2625 g lufttrocken lieferten 0,5755 CO_2 und 0,121 H_2O oder 59,79 pC. C und 4,83 pC. H.

Die Formel $C_{15}H_{11}NSO_2ONH_4$ verlangt 59,66 pC. C. und 4,63 pC. H.

α-Phenylchinolinsulfosäure, $C_{15}H_{11}NSO_3 + 2H_2O$.

Die freie Sulfosäure wird aus dem Ammoniaksalz durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure abgeschieden. Am

besten giebt man die Säure zu einer heifsen Lösung des Salzes, worauf beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit die Sulfosäure auskrystallisirt. Sie bildet centimeterlange, weifse Nadeln, die sich in kaltem Wasser nur wenig, in heifsem ziemlich reichlich lösen, in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff dagegen unlöslich sind. Beim Erhitzen auf 300° färben sie sich braun, ohne jedoch zu schmelzen.

Ein Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure wirkt selbst bei mehrtägigem Kochen nicht auf die Phenylchinolinsulfosäure ein; beim Erkalten krystallisirt dieselbe unverändert wieder aus und beim Verarbeiten der Mutterlauge läfst sich kein Oxydationsproduct auffinden.

Kaliumpermanganat dagegen wirkt auf die alkalische Lösung der Säure leicht ein; der Verlauf der Oxydation, welcher über die Constitution der α-Phenylchinolinsulfosäure vollständigen Aufschlufs gab, soll weiter unten ausführlich besprochen werden.

0,1928 g lufttrocken lieferten 0,40 CO_2 und 0,084 H_2O.

0,445 g ergaben 0,3695 $BaSO_4$.

0,975 g lufttrocken verloren bei 110° 0,1105 Wasser.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}NSO_3 + 2H_2O$	Gefunden
C	56,07	56,05
H	4,67	4,83
S	11,23	11,39
H_2O	11,31	11,33.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. — Da concentrirte Schwefelsäure auf Phenylchinolin bedeutend leichter einwirkt als auf Chinolin, lag die Vermuthung nahe, es möge der Sulfosäurerest in die Phenylgruppe und nicht in den Benzolkern des Chinolinmoleculs eingetreten sein; die Oxydation der Phenylsulfosäuren konnte darüber möglicherweise einigen Aufschlufs geben.

Oxydirt man Chinolin oder eines seiner im Benzolkern substituirten Monomethylderivate mit übermangansaurem Kali, so wird der ganze Benzolkern bis auf zwei Kohlenstoffatome aboxydirt und es entsteht die als Chinolinsäure bezeichnete Pyridindicarbonsäure $[1]NC_5H_3[2]COOH.[3]COOH$; ein ähnlicher Verlauf der Oxydation war auch beim p-Phenylchinolin zu erwarten. Da jedoch die von uns oxydirte Verbindung gleichzeitig noch die Sulfogruppe enthält, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs, bei der grofsen Beständigkeit der Sulfosäuren, derjenige Rest, welcher die Sulfogruppe enthält, nicht vollständig verbrannt werde; es konnte somit aus der Phenylchinolinsulfosäure, wenn diese den Sulfosäurerest im Benzolkern des Chinolins enthält, eine Sulfochinolincarbonsäure entstehen, war dagegen die Sulfogruppe in das Phenylradical eingetreten, so schien es nicht unmöglich, dafs neben Chinolinsäure auch eine der drei isomeren Sulfobenzoësäuren gebildet werde. Der Versuch hat diese letztere Vermuthung vollkommen bestätigt.

Zur Durchführung der Oxydation wurde einer verdünnten, mit überschüssigem Aetzkali versetzten Lösung der α-Phenylchinolinsulfosäure unter fortwährendem Erwärmen auf dem Dampfbad so lange Kaliumpermanganatlösung zugefügt, bis auch nach längerem Erhitzen der deutlich roth gefärbten Flüssigkeit keine Entfärbung mehr erfolgte. Die gelbe Lösung wurde sodann von dem Manganniederschlag abfiltrirt, mit verdünnter Essigsäure neutralisirt und vollständig zur Trockene verdampft. Nach Entfernung des essigsauren Kalis durch Extrahiren mit absolutem Alkohol hinterblieb ein kalihaltiger Rückstand, welcher, wie sich bei näherer Untersuchung herausstellte, aus zwei verschiedenen Körpern bestand, von denen der eine farblos, der andere gelb gefärbt war; zur Trennung beider wurde der Rückstand in siedendem Wasser gelöst und mit Bleiessig im Ueberschufs versetzt. Der nur in geringer Menge

vorhandene gelbe Körper fällt bei dieser Behandlungsweise als voluminöser blei- und kalihaltiger Niederschlag aus; die davon abfiltrirte Lösung, welche die farblose Verbindung enthält, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit und mit verdünnter Kalilauge genau neutralisirt. Durch Behandlung mit absolutem Alkohol wird der beim Verdampfen hinterbleibende Rückstand von essigsaurem Kali befreit; derselbe ist in Wasser ungemein leicht löslich und läfst sich durch Zusatz von Alkohol aus der wässerigen Lösung ausfällen; aus sehr concentrirter Lösung scheidet er sich bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure meist in farblosen Krusten, seltener in besser ausgebildeten derben wasserfreien Tafeln ab. Die Verbindung war frei von Stickstoff, enthielt jedoch aufser Kohlenstoff noch Schwefel und Kali.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten :

0,2245 g der Krystalle, die beim Trocknen auch bei höherer Temperatur nichts von ihrem Gewicht verloren, ergaben 0,25 CO_2 und 0,0372 H_2O.

0,259 g lieferten 0,2112 $BaSO_4$.

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit den für das wasserfreie neutrale Kalisalz einer Sulfobenzoësäure berechneten Werthen überein.

	Berechnet für $C_6H_4 . CO_2K . SO_3K$	Gefunden
C	30,19	30,37
H	1,43	1,84
S	11,50	11,20.

Damit war erwiesen, dafs bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylchinolin die Sulfogruppe in das Phenylradical eingetreten war.

Um die Constitution der α-Phenylchinolinsulfosäure vollständig aufzuklären kam es noch darauf an, die Identität der erhaltenen Sulfosäure mit einer der bekannten Sulfobenzoësäuren festzustellen; da hierbei jeder Anhaltspunkt von Wich-

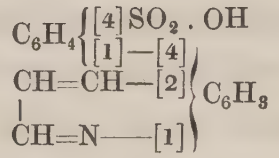
tigkeit war, so hatte Herr Professor Arzruni die Güte, auf unsere Bitte die Krystalle, so weit das bei der schlechten Ausbildung der einzelnen Individuen möglich war, einer näheren Untersuchung zu unterwerfen; er theilt uns darüber Folgendes mit : „Auslöschungen parallel und senkrecht zu den Längskanten der Tafeln, optische Axenebene parallel zu denselben. Im convergenten Licht anscheinend beide Axen in gleicher Entfernung von der Normalen zur Platte. Die Krystalle sind somit wahrscheinlich rhombisch.“ Das Kalisalz der Orthosulfobenzoësäure krystallisirt in wasserfreien monoklinen Tafeln und kam somit voraussichtlich nicht in Betracht; das neutrale Kalisalz der Metasäure und ebenso das sehr leicht lösliche Salz der Parasäure krystallisiren in Nadeln.

Versetzt man die concentrirte Lösung des durch Oxydation erhaltenen Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, so fällt ein ziemlich schwer lösliches, in glänzenden Blättchen krystallisirendes *saures Kalisalz* aus; auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer verdünnten Lösung dieses Salzes erhält man das in kaltem Wasser schwer lösliche *saure Barytsalz* $(C_7H_5SO_5)_2Ba + H_2O$ als krystallinischen Niederschlag. Ein solches schwer lösliches saures Barytsalz, allerdings mit 3 Mol. Krystallwasser, findet sich nur bei der Parasulfobenzoësäure erwähnt; der niedrigere Wassergehalt unserer Verbindung sprach jedoch nicht zu Gunsten der Identität beider Salze. Als Gegenbeweis konnte es allerdings auch nicht betrachtet werden, da bekanntlich das saure Kalisalz der Metasulfobenzoësäure mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt und ähnliche Verhältnisse möglicherweise auch beim Barytsalz der Parasäure stattfinden können. Die Metasulfobenzoësäure war dagegen ausgeschlossen, da ihr saures Barytsalz in Wasser ziemlich leicht löslich ist.

Um über die Constitution der durch Oxydation erhaltenen Sulfobenzoësäure mit Sicherheit Aufschlufs zu erhalten, wurde das Kalisalz durch Verschmelzen mit Aetznatron in die ent-

sprechende Oxybenzoësäure übergeführt. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung der Schmelze gab an Aether reichliche Mengen einer Säure ab, die durch ihre Krystallform, ihren Wassergehalt, ihren Schmelzpunkt sowie durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid als Paraoxybenzoësäure erkannt wurde. Bromwasser fällte aus der wässerigen Lösung der Säure Tribromphenol, das nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und weiterer Reinigung durch Sublimation den Schmelzpunkt 95° zeigte. Eine isomere Oxysäure konnte in der Schmelze nicht aufgefunden werden.

Da das farblose Oxydationsproduct durch diese Reactionen mit Sicherheit als das neutrale Kalisalz der Parasulfobenzoësäure gekennzeichnet wird, so mufs der α-Phenylchinolinsulfosäure, aus der es hervorgegangen ist, die durch die Formel :



ausgedrückte Constitution zukommen.

Der weiter oben erwähnte, durch Bleiessig fällbare Antheil des Oxydationsproducts wurde durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit; die qualitative Prüfung des gelb gefärbten, in Wasser sehr leicht löslichen, schwer krystallisirenden Körpers ergab einen Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Kalium. Zu einer näheren Untersuchung reichte jedoch die geringe Menge der erhaltenen Substanz nicht aus.

Salze der α-Phenylchinolinsulfosäure.

Die Salze der α-Phenylchinolinsulfosäure krystallisiren meist gut. Aufser dem schon beschriebenen Ammoniaksalz wurde noch das *Natriumsalz* $C_{15}H_{10}NSO_2ONa + H_2O$ dargestellt; es bildet silberglänzende Krystallblättchen, die auf

Zusatz von Natronlauge zu einer concentrirten, wässerigen Lösung der Sulfosäure bis zur schwach alkalischen Reaction sofort ausfallen und durch Umkrystallisiren aus Wasser, in dem sie leicht löslich sind, gereinigt werden.

0,7285 g lufttrocken verloren bei 120° 0,041, entspr. 5,62 pC. H_2O.
Die Formel $C_{15}H_{10}NSO_3Na + H_2O$ verlangt 5,54 pC. H_2O.

Das in Wasser sehr leicht lösliche *Kalksalz* scheidet sich in warzenförmigen Krystallcomplexen aus, die weifs-grünlich gefärbt sind. In Wasser ziemlich schwer löslich sind das *Kalium-* und *Baryumsalz;* beide bilden weifse Krystallblättchen. Das *Quecksilberoxydsalz* ist ein weifser, pulveriger Niederschlag.

β-Phenylchinolinsulfosäure, $C_{15}H_{11}NSO_3 + H_2O$.

Aus der von dem oben erwähnten α-phenylchinolinsulfosauren Ammoniak abfiltrirten Mutterlauge erhält man beim Concentriren ein Krystallgemenge, welches der Hauptsache nach aus dem in kleinen Schuppen krystallisirenden Ammoniaksalz der β-Phenylchinolinsulfosäure besteht, daneben aber auch noch das in gröfseren Blättchen krystallisirende Salz der α-Säure enthält. Von letzterem läfst es sich durch Behandlung mit zur Lösung ungenügenden Mengen Wasser, sowie durch systematisch durchgeführtes Umkrystallisiren trennen.

Um aus den letzten stets dunkelbraun gefärbten Mutterlaugen ein reines Ammoniaksalz zu erhalten, fällt man die concentrirte Lösung dieses Salzes mit der vierfachen Menge Alkohol, fügt noch etwas Aether bei und krystallisirt den weifsen Niederschlag aus Wasser um. In ähnlicher Weise kann man auch bei der Reinigung der freien Sulfosäuren verfahren.

Das *β-phenylchinolinsulfosaure Ammoniak,*
$C_{15}H_{10}NSO_2O.NH_4$, krystallisirt in kleinen, meist schwach

bläulich gefärbten, wasserfreien Schuppen. Versetzt man die wässerige Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die freie *β-Phenylchinolinsulfosäure*, $C_{15}H_{11}NSO_3 + H_2O$, in weifsen Krystallblättchen aus, die sich in Wasser, namentlich in der Wärme, leicht lösen; in Alkohol ist die Säure schwer löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform unlöslich. Beim Erhitzen auf 300° ist sie noch nicht geschmolzen. Zur Oxydation mit Kaliumpermanganat reichte die uns zu Gebote stehende Menge der Verbindung nicht aus.

Die Analyse der Säure lieferte folgende Resultate:

0,2054 g gaben 0,446 CO_2 und 0,066 H_2O, entspr. 59,21 pC. C und 3,54 pC. H; berechnet 59,40 pC. C und 3,63 pC. H.

Darstellung und Verhalten des o-Phenylchinolins.

Zur Gewinnung des o-Phenylchinolins wurde das gleiche Verfahren eingeschlagen, das auch bei der Darstellung der p-Verbindung Anwendung gefunden hatte; die Herstellung einer gröfseren Menge des als Ausgangsmaterial dienenden o-Nitrodiphenyls, beziehungsweise o-Amidodiphenyls, ist jedoch einigermafsen mit Schwierigkeiten verknüpft, weil die Ausbeute an reiner o-Verbindung beim Nitriren des Diphenyls eine verhältnifsmäfsig geringe ist.

Das o-Nitrodiphenyl wurde nach der von Lüddens *) angegebenen Methode durch Zusatz von rauchender Salpetersäure, die mit dem gleichen Gewicht Essigsäure verdünnt ist, zu einer erwärmten Lösung von Diphenyl in der vierfachen Menge Eisessig neben p-Nitrodiphenyl erhalten und durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol von diesem möglichst getrennt. Da sich bei Sommertemperatur die bei 37° schmelzende o-Verbindung aus alkoholischer Lösung stets als Oel

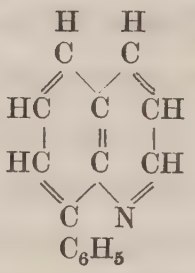
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 871.

abschied und auch durch künstliche Abkühlung nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, wurde das noch nicht vollkommen reine Product der fractionirten Destillation unterworfen. Es gelang auf diese Weise das bei 320° siedende o-Nitrodiphenyl von den letzten Antheilen der um 20° höher siedenden p-Verbindung ziemlich vollständig zu trennen.

Zur Reduction des Nitrokörpers dienten Zinn und Essigsäure, weil bei Anwendung von Salzsäure eine chlorhaltige Base entsteht. Die Reaction ist namentlich bei der Verarbeitung gröfserer Mengen eine so lebhafte, dafs zu Anfang ein fortwährendes Kühlen mit Wasser nothwendig ist. Das Reactionsproduct wird zur Abscheidung des o-Amidodiphenyls mit Natronlauge alkalisch gemacht, worauf man die Base in der früher angegebenen Weise mit Wasserdampf abdestillirt und aus dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether gewinnt. Nach dem Verjagen des letzteren hinterbleibt das o-Amidodiphenyl als röthlich gefärbtes Oel, das bald krystallinisch erstarrt und zur weiteren Verarbeitung rein genug ist.

Das o-Amidodiphenyl wurde genau in der bei der Darstellung der p-Verbindung beschriebenen Weise durch Kochen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol in o-Phenylchinolin übergeführt, das nach dem Verjagen des Nitrobenzols durch Zusatz von Natronlauge in Freiheit gesetzt und durch Ausschütteln mit Benzol dem Reactionsproduct entzogen werden konnte. Von der dunkelbraunen Lösung wird der gröfste Theil des Benzols im Wasserbad abdestillirt, worauf man den hochsiedenden Rückstand über freier Flamme im Vacuum der fractionirten Destillation unterwirft. Man erhält das o-Phenylchinolin dabei als ein mehr oder weniger gelbbraun gefärbtes Oel; in vollkommen reinem Zustand gewinnt man es aus dem unten beschriebenen dichromsauren Salz durch Zersetzen mit Natronlauge.

Das *o-Phenylchinolin*, $C_6H_5C_9H_6N$, dem seiner Bildung aus o-Amidodiphenyl zur Folge die durch nachstehende Formel ausgedrückte Constitution zukommt :



bildet ein dickes, fast farbloses, gelblich grün fluorescirendes Oel, das sich beim Stehen an der Luft dunkler und zugleich etwas röthlich färbt; es konnte auch durch wiederholtes starkes Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 80 mm Höhe siedet es zwischen 270 und 276°. Mit verdünnten Säuren vereinigt es sich unter Bildung leicht löslicher Salze, die mit Ausnahme des dichromsauren Salzes in Lösung eine bläuliche Fluorescenz zeigen.

Platindoppelsalz des o-Phenylchinolins, $(C_6H_5C_9H_6NHCl)_2PtCl_4$. — Platinchlorid erzeugt in der Lösung des salzsauren o-Phenylchinolins einen gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten in kleinen Nadeln wieder auskrystallisirt.

Bei der Platinbestimmung gaben 0,3555 g der bei 100° getrockneten Substanz nach vorsichtigem Glühen im Porcellantiegel 0,0855 Pt, entsprechend 24,05 pC., während die obige Formel 24,00 pC. verlangt.

Dichromsaures o-Phenylchinolin, $(C_6H_5C_9H_6N)_2Cr_2O_7H_2$. — Man erhält das Salz wie bei der p-Verbindung durch Zusatz von Chromsäure oder Kaliumdichromat im Ueberschufs zu einer Lösung von o-Phenylchinolin in verdünnter Schwefelsäure. Die nach einiger Zeit aus der ziemlich verdünnten

Lösung sich ausscheidenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser von anhängender Chromsäure befreit. Das Salz bildet röthlichgelbe Blättchen und unterscheidet sich schon im äufseren Ansehen sehr wesentlich von dem in Nadeln von gleicher Farbe krystallisirenden Salz der p-Verbindung. Es ist in Wasser ziemlich leicht, in kaltem Alkohol und Chloroform schwer löslich, heifser Alkohol löst es zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Von Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird es nicht aufgenommen; sein Schmelzpunkt liegt bei 125 bis 126°.

0,281 g der lufttrockenen Krystallblättchen gaben 0,593 CO_2 und 0,0992 H_2O.

0,1633 g lieferten bei vorsichtigem Erhitzen und darauffolgendem starkem Glühen im Porcellantiegel 0,0394 Cr_2O_3.

0,941 g gaben 37,5 cbcm Stickgas bei 21° und 747,5 mm Barometerstand, entsprechend 0,041947 g N.

	Berechnet für $(C_6H_5C_9H_6N)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden
C	57,25	57,55
H	3,82	3,88
Cr	16,67	16,54
N	4,46	4,46.

o-Phenylchinolinmethyljodid, $o\text{-}C_6H_5C_9H_6NJCH_3$. — Das o-Phenylchinolin verbindet sich wie die p-Verbindung leicht mit dem Halogenalkylen. Erhitzt man eine ätherische Lösung der Base mit dem gleichen Gewicht Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden lang auf 100°, so vereinigen sich beide zu einer gelblichen, krystallinischen Masse, die mit Ausnahme geringer Mengen eines harzartigen Körpers beim Behandeln mit heifsem Wasser in Lösung geht. Aus der durch Kochen mit Thierkohle gereinigten Lösung krystallisirt nach längerem Stehen das o-Phenylchinolinmethyljodid in röthlichgelb gefärbten Tafeln aus. Vor dem Auftreten der Krystalle oder häufig auch gleichzeitig mit ihrem Erscheinen scheiden sich kleine Mengen einer anderen Substanz in rothen Flocken

ab, die, sobald sie sich zeigen, durch Filtriren entfernt werden müssen, weil sie sich andernfalls auf den Krystallen ablagern. Aus sehr concentrirten Lösungen fällt das Jodid beim Erkalten sogleich als feines, gelbes, krystallinisches Pulver aus. Die Verbindung schmilzt bei 163° und nimmt beim Erhitzen schon unterhalb ihres Schmelzpunkts eine dunkle Färbung an; sie löst sich in Wasser und Alkohol, sowie leicht in Chloroform; von Benzol wird sie nur schwer, von Aether und Schwefelkohlenstoff gar nicht aufgenommen.

0,3002 g gaben 0,203 AgJ oder 36,54 pC. J. Die Formel $C_6H_5C_9H_6NCH_3J$ verlangt 36,50 pC. J.

Platindoppelsalz des o-Phenylchinolinmethylchlorids, $(C_6H_5C_9H_6NCH_3Cl)_2PtCl_4$. — Digerirt man eine wässerige Lösung von o-Phenylchinolinmethyljodid mit frisch gefälltem Chlorsilber, so entsteht das entsprechende Chlorid, in dessen Lösung Platinchlorid einen gelblichrothen Niederschlag hervorbringt, der beim Erhitzen in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisirt das Platindoppelsalz in kleinen, warzenförmigen Krystallen, die in heifsem Wasser verhältnifsmäfsig leicht, in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich sind; ihr Schmelzpunkt liegt bei 192 bis 193°.

0,335 g der lufttrokenen Krystalle gaben beim Glühen 0,079 g oder 23,55 pC. Pt. Die Formel $(C_6H_5C_9H_6NCH_3Cl)_2PtCl_4$ erfordert 23,89 pC. Pt.

Eine Untersuchung der durch Einwirkung reducirender Mittel entstehenden Hydroverbindungen sowie der Sulfosäuren des o-Phenylchinolins konnte bei der verhältnifsmäfsig geringen Menge reiner Base, die uns zur Verfügung stand, nicht durchgeführt werden.

Aachen, im März 1885.

Ueber die Allylschwefelsäure und einige Salze derselben;

von *F. Szymanski.*

(Eingelaufen den 15. April 1885.)

Ueber die Allylschwefelsäure liegt bis jetzt nur die Abhandlung von Cahours und A. W. Hofmann*) vor, welche die freie Säure $C_3H_5OSO_3H$ und das Baryumsalz $(C_3H_5OSO_3)_2Ba$ gewannen, über das Verhalten des Allylalkohols zu Schwefelsäure sind nur wenige, gelegentlich gemachte Beobachtungen vorhanden. So gaben Cahours und Hofmann (a. a. O.) an, dafs die Mischung, die man erhält, wenn man den Allylalkohol tropfenweise mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure versetzt, sich ohne Schwärzung erhitzt; in einer erst kürzlich von Beilstein und Wiegand**) gemachten Mittheilung wird dagegen angegeben, die Einwirkung von Vitriolöl auf Allylalkohol sei trotz guter Kühlung so heftig, dafs totale Verkohlung erfolgt.

Als ich vor dem Erscheinen der Abhandlung von Beilstein und Wiegand diese Untersuchung begonnen hatte, hatte ich auch die Erfahrung gemacht, dafs concentrirte Schwefelsäure auf den in Rede stehenden Alkohol sehr heftig einwirkt und dafs eine mit Verkohlung endende Reaction, wenn auch nicht sofort nach Zusatz der berechneten Menge Säure, so doch nach einer halben Stunde oder später eintritt. Hatte ich umgekehrt den Allylalkohol zu der Säure an der Wand des Reactionskolbens tropfen lassen, so verlief die Reaction ruhig und die Verkohlung blieb aus, es verharzte jedoch ein bedeutender Theil des Alkohols, so dafs die Aus-

*) Diese Annalen **102**, 293.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18, 481.

beute an Allylschwefelsäure sehr gering war. Um die Verharzung zu vermeiden, habe ich Schwefelsäure verschiedener Verdünnung (3 Vol. conc. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O; 2 Vol. conc. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O und 1 Vol. conc. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O) auf den Allylalkohol einwirken lassen, wobei sich das Verhältnifs von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser am besten bewährt hat, indem einerseits zu heftige Einwirkung, andererseits ungenügende Reaction vermieden wurden. Beim Zusatz von Alkohol zur Säure fand nur eine ganz geringe Temperaturerhöhung statt. Der Kolbeninhalt färbte sich erst am zweiten Tage schwach gelb, am fünften war er rothbraun. Nachdem die Mischung hierauf im Wasserbad zwölf Stunden bei 70° digerirt worden, wurde sie mit 5 Th. Wasser verdünnt, nach dem Erkalten mit Baryumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Nach dem Einengen im Vacuum und nach der Entfernung von etwas schwefelsaurem Baryum, das sich durch Zersetzung des allylschwefelsauren Baryums gebildet, wurde die Flüssigkeit auf flachen Porcellantellern bei 35 bis 40° fast bis zur Trockene eingedampft, abgepreſst und über Schwefelsäure getrocknet. 100 g Allylalkohol lieferten 40 g allylschwefelsaures Baryum, entsprechend 26,66 g Säure. Bei einem längeren (24stündigen) Erhitzen der Mischung des Allylalkohols mit Schwefelsäure bei 40° und schliefslich bei 60 bis 70° fiel der Procentsatz der Allylschwefelsäure nicht höher aus.

Das Baryumsalz, das bereits von Cahours und Hofmann*) dargestellt und analysirt wurde, scheidet sich aus der wässerigen concentrirten Lösung in kleinen, zu Krystalldrusen vereinigten rhombischen Säulen aus. Im Luftbad auf 60 bis 62° erhitzt, erleidet es innerhalb mehrerer Minuten eine Zersetzung, die sich durch Gelbfärbung und Geruch nach

*) Diese Annalen **102**, 293.

Allylalkohol, zuletzt durch totale Verkohlung kund giebt. Einmal getrocknet, kann es wochenlang an der Luft liegen, ohne Feuchtigkeit anzuziehen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

0,3342 g über Schwefelsäure bei 35 bis 40° getrocknetes Salz gaben 0,1921 $BaSO_4$, entsprechend 33,78 pC. Ba.

$Ba(C_3H_5 . SO_4)_2$ verlangt 33,31 pC. Ba.

Das Strontiumsalz wurde durch Sättigen des verdünnten Reactionsproducts von Allylalkohol und Schwefelsäure mit Strontiumcarbonat gewonnen. Es krystallisirt wasserfrei in zu Drusen vereinigten rhombischen Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht, nicht in Aether lösen. Das getrocknete Salz ist luftbeständig. Bei 90° erleidet es eine von Verkohlung begleitete Zersetzung.

0,4218 g über Schwefelsäure bei 35° getrocknet gaben 0,2124 $SrSO_4$, entsprechend 24,01 pC. Sr.

Für $Sr(C_3H_5 . SO_4)_2$ berechnet 24,14 pC. Sr.

Das Calciumsalz, wie das Strontiumsalz erhalten, krystallisirt aus der bei gelinder Wärme verdunsteten wässerigen Lösung in quadratischen oder länglichen, wasserhellen vierseitigen Tafeln aus, die sich in Wasser und in Weingeist leicht, in Aether nicht lösen. Auf 90° an der Luft erhitzt, wird das Salz unter Verkohlung zersetzt.

1,2930 g über Chlorcalcium getrocknetes Salz verloren über Schwefelsäure bei 45 bis 50° 0,1320 oder 10,21 pC. Wasser.

0,4072 g gaben 0,0635 CaO, entsprechend 11,12 pC. Ca.

$Ca(C_3H_5 . SO_4)_2 + 2 H_2O$ verlangt 11,42 pC. Ca.

Das Kupfersalz, durch Zersetzung von allylschwefelsaurem Baryum mit der berechneten Menge Kupfervitriol erhalten, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in langen grün gefärbten Nadeln, die sich in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht lösen. Wird das Eindampfen der wässerigen Lösung zu weit getrieben, so erleidet das Salz unter partiellem Verlust von Krystallwasser eine sich durch

den Geruch nach Allylalkohol kundgebende Zersetzung. Diese Leichtzersetzbarkeit des Salzes liefs auch eine directe Bestimmung seines Krystallwassergehalts nicht zu. Beim Liegen an trockener warmer Luft verwittert das Salz, nimmt jedoch, in feuchte Luft gebracht, die ursprüngliche Krystallwassermenge wieder an. Zur Analyse wurde das Salz abgepreſst, hierauf bei ungefähr 20° an der Luft getrocknet, sodann an feuchter Luft so lange gehalten, bis die Krystalle gleichmäſsig grün gefärbt aussahen.

0,2288 g gaben 0,0695 Cu_2S.

0,6798 g „ 0,2996 H_2O und 0,4344 CO_2.

	Berechnet für $Cu(C_3H_5 . SO_4)_2 + 4H_2O$	Gefunden
Cu	15,40	15,25
C	17,60	17,41
H	4,40	4,89.

Auf 70° an der Luft erhitzt, erleidet das Salz Zersetzung unter Verkohlung.

Das Bleisalz wurde durch Sättigen des verdünnten Reactionsproducts von Allylalkohol und Schwefelsäure mit Bleicarbonat erhalten. Beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung im Vacuum bis auf annähernd 25 cbcm scheint eine partielle Zersetzung stattgefunden zu haben, die sich durch einen, wenn auch äufserst schwachen Geruch nach Allylalkohol kund gab. Von dem schwefelsauren Blei abfiltrirt, erstarrte die Salzlösung beim Erkalten zu einer Krystallmasse, die aus langen wasserhellen sechsseitigen Prismen bestand. Das Salz löste sich in Wasser leicht, nicht in Alkohol und Aether. Zwischen Fliefspapier und durch 12 stündiges Liegen auf unglasirtem Porcellan bei Zimmertemperatur von der Mutterlauge befreit, ergab es den folgenden Blei- und Wassergehalt :

0,5952 g gaben 0,4481 $PbSO_4$.

0,4388 g verloren über Schwefelsäure bei 35 bis 40° 0,0576 oder 13,12 pC. H_2O.

	Berechnet für $(C_3H_5 . SO_4)_2Pb + PbO + 6\,H_2O$	Gefunden
Pb	50,92	51,46.

Ich habe also statt des neutralen Salzes $(C_3H_5 . SO_4)_2Pb$ ein basisches erhalten, welches dem analogen Bleisalze der Aethylschwefelsäure $(C_2H_5 . SO_4)_2Pb . PbO$ entspricht. An der Luft verwittert das Salz, eine Zersetzung unter Gelbfärbung fängt erst bei 160° an, Verkohlung findet bei einer Temperatur über 250° statt.

Das Magnesiumsalz, durch Wechselzersetzung von allylschwefelsaurem Baryum mit Magnesiumsulfat erhalten, krystallisirt bei langsamem Eindampfen der wässerigen Lösung in langen wasserhellen Nadeln, die in Wasser leicht und in Aether nicht löslich sind, beim Liegen an der Luft Feuchtigkeit anziehen und zerfliefsen. Die abgepreſsten lufttrockenen Krystalle schmelzen zwischen 75 und 80°, erleiden erst bei 105 bis 110° eine sich durch Gelbfärbung documentirende Zersetzung. Verkohlung tritt erst bei 125° ein.

0,7010 g lufttrockenes Salz gaben 0,2151 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 6,61 pC. Mg.

$Mg(C_3H_5 . SO_4)_2 + 4\,H_2O$ verlangt 6,49 pC. Mg.

Das Kaliumsalz wurde durch Doppelzersetzung des allylschwefelsauren Baryums mit Kaliumsulfat erhalten. Es ist krystallisirt in mikroskopischen, undeutlich ausgebildeten Blättchen, die sich in Alkohol leicht lösen, nicht in Aether. Es sehr hygroskopisch, kann ein Erhitzen bis auf 100° ertragen, Zersetzung tritt erst bei 135° ein.

0,3470 g an der Luft zwischen 70 und 75° getrocknetes Salz gaben 0,1750 K_2SO_4, entsprechend 22,63 pC. K.

$C_3H_5 . K . SO_4$ verlangt 22,13 pC. K.

Das Natriumsalz, wie das Kaliumsalz erhalten, krystallisirt aus der eingeengten wässerigen Lösung in dünnen, wasserhellen, quadratischen oder länglichen vierseitigen Tafeln aus, welche, durch Abpressen von der Mutterlauge befreit, noch 3,53 pC. Feuchtigkeit hielten. Es ist sehr hygroskopisch,

in Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Es kann bis auf 80° an der Luft ohne Zersetzung erhitzt werden. Das bei dieser Temperatur getrocknete Salz gab bei der Analyse die folgenden Werthe :

0,7024 g gaben 0,3062 Na_2SO_4.
0,4313 g „ 0,6269 $BaSO_4$.
0,3505 g „ 0,2863 CO_2 und 0,1066 H_2O.

	Berechnet für $C_3H_5.Na.SO_4$	Gefunden
C	22,50	22,25
H	3,12	3,36
Na	14,37	14,13
S	20,00	19,98.

Das Ammoniumsalz, durch Doppelzersetzung von allylschwefelsaurem Baryum mit Ammoniumsulfat erhalten, scheidet sich aus der concentrirten wässerigen Lösung in kleinen undeutlich ausgebildeten Krystallen aus. Diese lösen sich bereits in der Feuchtigkeit der Luft, auch in Alkohol sind sie löslich, in Aether unlöslich. Sie schmelzen ohne Zersetzung bei 78 bis 80°. Verkohlung beginnt erst bei 170°. Nachdem das Salz über Schwefelsäure, sodann an der Luft bei 60°, wobei es 1,05 pC. Wasser verloren, getrocknet worden, wurde es analysirt.

0,2438 g lieferten 20 cbcm N bei 16° und 730,5 mm Druck.

	Berechnet für $NH_4.C_3H_5.SO_4$	Gefunden
N	9,03	9,19.

Das Eisensalz. — Die durch Wechselzersetzung des allylschwefelsauren Baryums mit Eisenvitriol erhaltene wässerige Lösung von allylschwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt sich, im Vacuum oder bei gewöhnlichem Druck in der Kälte verdunstet, an der Luft sehr rasch. Es krystallisirte in grofsen, gelben, vierseitigen Tafeln ein Salz aus, das sich in Alkohol löste, an feuchter Luft zerfliefslich war und seiner leichten Zersetzbarkeit halber nicht weiter untersucht wurde.

Bei der trockenen Destillation liefern die Salze der Allylschwefelsäure erst etwas Allylalkohol und nachher ein lauchartig riechendes auf Wasser schwimmendes Oel. Concentrirte Lösungen des Magnesium- und Calciumsalzes zeigten mit etwas Brom gelinde Erwärmung und Entfärbung des Broms.

Schliefslich habe ich gesucht, den in der Allylschwefelsäure enthaltenen Allylalkohol wieder abzuscheiden, um nachzuweisen, dafs wirklich das Radical Allyl und nicht etwa Propyl in den obigen Derivaten vorhanden ist. Zu diesem Zweck habe ich das Baryumsalz benutzt. Wurde nämlich die wässerige Lösung dieses letzteren mit Schwefelsäure oder auch allein (in diesem Fall bis zur Trockne) destillirt, so liefs sich aus dem Destillat durch Sättigen mit Kaliumcarbonat der Allylalkohol leicht abscheiden. Die abgehobene Schicht zischte und erhitzte sich sehr stark beim Eintröpfeln von etwas Brom, welches hierbei entfärbt wurde. Das ölige Bromür (Allylalkoholbromür, α-β-Dibrompropylalkohol) gab mit Salpetersäure bei gelinder Temperatur oxydirt *) eine dickliche Flüssigkeit, welche nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure rhombische, genau die Form der α-β-Dibrompropionsäure zeigende Krystalle abschied. Doch konnte die Säure der geringen Menge halber nicht ganz rein erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 62 und 63°, während der Schmelzpunkt der reinen Säure bei 64 bis 64,5° liegt **).

Es ist also aus Allylalkohol und Schwefelsäure in bestimmter Verdünnung Allylschwefelsäure erhalten und mit Bestimmtheit die Gegenwart von Allyl in der Säure und ihren Salzen nachgewiesen worden.

---

*) Vgl. diese Annalen **167**, 226.

) Vgl. Münder und Tollens, diese Annalen **167, 222 und Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1452.

Zum Schlufs sei es gestattet, Herrn Professor Tollens für die Unterstützung, die er mir bei dieser auf seine Veranlassung unternommenen Arbeit gewährt hat, meinen besten Dank zu sagen.

Göttingen, April 1885.

Ueber den Zucker der Schneebeeren [Symphoricarpus racemosa (Michaux)];

von Dr. *P. Herrmann* und *B. Tollens* *).

(Eingelaufen den 9. Mai 1885.)

Merkwürdigerweise sind die Bestandtheile der *Schneebeeren*, der Früchte des in den Gärten vielfach vorhandenen Ziersträuchs Symphoricarpus racemosa, Michaux, bis jetzt nicht näher untersucht, höchstens sind einige toxicologische Versuche mit negativem Resultat **) mit denselben angestellt worden. Somit schien eine Arbeit darüber Erfolg zu bieten.

In den letzten Jahren haben wir mehrfach gröfsere Mengen Schneebeeren im August und September gesammelt, diese zerquetscht und geprefst und den Saft mit so viel Bleiessig wie zur Fällung erforderlich (meist 7 bis 9 pC.) vermischt, und nach Beseitigung des dicken grauen Niederschlags durch Filtration und des gelösten Bleis durch Schwefelwasserstoff die Filtrate zum Syrup verdampft, worauf dieser nach längerer Zeit zur weichen krystallinischen Masse erstarrte. Eine andere gröfsere Portion dieser krystallinischen Masse war von Herrn Dr. Kehrer in Stuttgart bereitet und uns gütigst zur

---

*) Aus der Inauguraldissertation von Dr. P. Herrmann, Göttingen 1885.

**) Husemann, Toxicologie, Berlin 1862, S. 547. Van Hasselt, Handleiding tot de Vergiftleer, Utrecht 1855, S. 622.

Untersuchung überlassen worden, wofür wir jenem Herrn bestens danken.

Die dunkelbraunen Krystallmassen prefsten wir scharf aus und krystallisirten sie mehrfach um, indem wir sie im Wasserbad in einem Viertel bis einem Drittel ihres Gewichts Wasser lösten, mit dem $1^1/_2$- bis 2fachen Gewicht starken Alkohols vermischten und eine Spur der zurückbehaltenen festen Substanz einstreuten.

Nach fünfmaligem Umkrystallisiren (mit etwas reiner Thierkohle) hatten wir einen warzenförmig krystallisirten, der Dextrose sehr ähnlichen, ganz aschenfreien Zucker erhalten.

I. 0,3300 g verloren bei sehr allmählich bis 100° gesteigerter Temperatur 0,0293 Wasser.

II. 0,4750 g verloren auf 100° erhitzt 0,0428 H_2O.

III. 0,5317 g „ „ „ „ 0,0486 „

IV. 0,3923 g „ „ „ „ 0,0350 „

V. 0,3198 g „ „ „ „ 0,0293 „

VI. 0,3518 g gaben 0,4746 CO_2 und 0,2283 H_2O.

VII. 0,3013 g „ 0,4028 „ (Wasser verloren).

VIII. 0,3538 g des bei 100° getrockneten Zuckers gaben 0,5267 CO_2 und 0,2202 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_6 + H_2O$	Gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
H_2O	9,09	8,88	9,01	8,92	9,14	9,16	—	—
C	36,36	—	—	—	—	—	36,79	36,46
H	7,07	—	—	—	—	—	7,21	—
O	56,57	—	—	—	—	—	—	—

	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$	Gefunden VIII.
C	40,00	40,60
H	6,67	6,91.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung verhielt sich der wasserhaltige Zucker genau wie Dextrosehydrat *), indem das Schmelzen bei 90° begann und erst bei 145° die Masse klar geworden war.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1554.

Ein nach Allihn *) ausgeführter *Reductionsversuch* ergab folgendes Resultat :

0,7036 g bei 90° getrockneter Zucker wurden zu 100 cbcm gelöst. Je 25 cbcm dieser Lösung gaben resp. 0,3378 g und 0,3369 Cu_2O, entsprechend 0,1775 und 0,1769 Dextrose statt der angewandten 0,1759 g.

Gegen Phenylhydrazin **) verhielt sich der Schneebeerenzucker gleichfalls wie Dextrose, denn als 0,5608 g Zucker, 0,9386 g salzsaures Phenylhydrazin und 1,5816 g Natriumacetat mit wenig Wasser im kochenden Wasserbad erhitzt wurden, zeigte sich nach einigen Minuten Gelbfärbung und nach 10 Minuten Abscheidung von gelben Nädelchen, welche sich rasch vermehrten. Nach $1^1/_2$ Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und betrug er 0,4237 g. Sein Schmelzpunkt lag zwischen 203 und 204°.

0,4132 g dieses Niederschlags gaben nach Dumas verbrannt 58,25 cbcm Stickstoff bei 18° und 736 mm Druck = 0,065 g oder 15,76 pC. Stickstoff, während das Phenylglycosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, 15,64 pC. Stickstoff enthält.

Zur Bestimmung des *specifischen Drehungsvermögens* wurden

4,6638 g des bei 100° getrockneten Zuckers zu 50,275 cbcm gelöst, im 400 mm Rohr des Quarzkeil-Halbschattenapparats von Schmidt und Hänsch polarisirt. Es wurden sogleich 101,7 und am folgenden Tag 56,1 Skalentheile abgelesen, woraus sich $(\alpha)_D = \frac{56{,}1 \,.\, 0{,}346 \,.\, 50{,}275}{4{,}6638 \,.\, 4} = 52{,}3°$ ergiebt, während Dextrose in 10 procentiger Lösung die specifische Drehung 52,7° besitzt.

Aus der sogleich erfolgten Ablesung berechnet sich eine specifische Drehung 94,3°, d. h. Birotation.

Als wir 27 cbcm einer Schneebeerenzuckerlösung, deren Drehung 8,202 betrug, mit 2 cbcm verdünnter Salzsäure $1^1/_2$ Stunden in einer Lintner'schen Druckflasche und

*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **22**, 55.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 579.

im kochenden Wasserbad erhitzt hatten, war die Drehung fast unverändert geblieben, d. h. (27 : 29 berechnet) 8,109°. Invertirbarer Zucker ist also nicht vorhanden gewesen.

Hieran schlossen wir einen *Gährungsversuch.* Es wurden einerseits 0,2250 g wasserhaltiger (= 0,2048 g wasserfreiem) Schneebeerenzucker und andererseits 0,2560 g getrocknete Dextrose in je 5 cbcm Wasser gelöst, mit je 5 cbcm einer Aufschlämmung von etwas Bierhefe in Wasser und je 5 cbcm einer Hefennährlösung, die durch Kochen von Hefe mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser und Filtration bereitet war, versetzt und über Quecksilber in gelinder Wärme in graduirten Röhren sich selbst überlassen, worauf die Gährung zuerst schnell, nachher langsamer vorging und, als nach drei Wochen das Gasvolum constant geworden war, letzteres unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck bestimmt wurde. Ein gleichzeitig ohne Zucker mit Hefe und Hefennährlösung angesetztes Rohr hatte keine bemerkbaren Gasmengen geliefert.

0,2048 g Schneebeerenzucker hatten 0,0881 CO_2 oder 43,01 pC. geliefert.

0,2560 g Dextrose dagegen 0,1051 g oder 41,02 pC. CO_2 gegeben.

Dies für Gährungsversuche befriedigende Resultat *) beweist, dafs auch bei der Gährung sich die beiden Zuckerarten identisch verhalten haben.

Auch gegen *Jod* und *Natron* verhielt sich der Schneebeerenzucker wie Dextrose, indem er eine Abscheidung von Jodoform erst nach vorhergehendem Kochen mit Natron zeigte **).

---

*) Pasteur (Ann. chim. phys. [3] **58**, 348, 355) erhielt *auf Dextrose berechnet* 46,6 pC. CO_2; Balling (siehe v. Lippmann, die Zuckerarten, S. 136) 46,56 pC. CO_2; Ad. Mayer (Untersuchungen über die alkoholische Gährung u. s. w., Heidelberg 1869, S. 17) in den besten Versuchen 37,2 bis 42,2 pC. CO_2.

**) Bei Gelegenheit einer Arbeit über einige Reactionen des Saccha-

Der von uns aus Schneebeeren isolirte feste Zucker ist also *Dextrose.*

Ueber die neben der Dextrose in den Schneebeeren vorhandenen Stoffe möge folgendes mitgetheilt werden :

Das specifische Gewicht einer 1880 geprefsten Saftportion war 1,029 oder 7,3° des Brix'schen Saccharometers, also einer 7,3 procentigen Rohrzuckerlösung *) entsprechend, 1884 zeigte eine Portion 1,0410, eine andere 1,0389 spec. Gew., entsprechend Zuckerlösungen von 10,2 und 9,7 pC.

Mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig vermischt und filtrirt zeigte der Saft *Linksdrehung*, und zwar wurden im 200 mm Rohr des Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparats beobachtet :

im Saft von 1880 1,3 Skalentheile;
„ „ „ 1882 1,61 „
„ „ „ 1884 3,7 und 5,39 Skalentheile.

Titrirungen mit Fehling'scher Lösung zeigten, dafs (bei Annahme eines Verhältnisses von 5 mg Glycosen auf 1 cbcm Fehling'scher Lösung) der Saft von 1882 5,24 pC., derjenige von 1884 resp. 8,72 pC. und 7,81 pC. Glycosen enthielt. Erhitzen des Safts mit Säure vor dem Titriren änderte hieran wenig, denn die zuletzt genannten Säfte zeigten dann 7,81 pC. und 7,42 pC. Glycose.

---

rins (Inauguraldissertation von P. Herrmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1333) haben wir die Angabe von Millon und von Lieben (diese Annalen Suppl. **7**, 228), dafs Dextrose zuweilen Jodoform mit Jod und Natron liefert, bestätigt und gefunden, dafs, um dies Resultat zu erhalten, man vor dem Zusatz von Jod den Zucker mit Natronlauge erhitzen mufs. Augenscheinlich ist es die auf diese Weise entstehende Milchsäure, welche das Jodoform liefert (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1950).

*) Oder auch einer 7,6 procentigen Dextroselösung (siehe Salomon, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **28**, 96, Separatabdr. S. 18).

Es folgt aus diesen Zahlen, dafs die Schneebeeren neben Dextrose linksdrehenden Zucker (wohl *Lävulose*) enthalten, dafs der in ihnen enthaltene Zucker also *ungefähr* die Natur des aus Rohrzucker mit Säuren entstehenden *Invertzuckers* besitzt, und zwar sind (je nach dem Jahrgang und der Trockenheit der untersuchten Beeren) 5 bis gegen 9 pC. dieses Zuckergemenges in denselben enthalten gewesen. Da nun nach dem specifischen Gewicht des Safts und nach gewöhnlicher Annahme der Bedeutung der Saccharometergrade resp. 7,3, 9,7 und 10,2 pC. Trockensubstanz in den Säften vorhanden gewesen sind, so besteht die im Saft gelöste Substanz zu $^3/_4$ bis $^4/_5$ aus Zuckerarten, zu $^1/_4$ bis $^1/_5$ aus anderen Stoffen (Eiweifs- und Gummisubstanzen, Salzen, vielleicht Glycosiden u. s. w.), wie sie in Pflanzensäften angetroffen werden.

Göttingen, April 1885.

Ueber Cupreïn und Homochinin;

von *O. Hesse.*

(Eingelaufen den 11. Juni 1885.)

Wenige Tage vor der Erscheinen meiner Mittheilung über Chinin und Homochinin in diesen Annalen **225**, 95 beobachtete ich bei der Wiedergewinnung des Homochinins aus seinem sauren chlorwasserstoffsauren Salz mittelst Ammoniak und Aether, dafs die erhaltenen Krystalle mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure eine Lösung gaben, die sich zwar mit Chlor und folgendem Zusatz von überschüssigem Ammoniak intensiv grün färbte, aber in keiner Weise Fluorescenz zeigte. Demnach mufste mit dem Homochinin irgend eine Veränderung

vorgegangen sein, wobei sich die oben genannte Substanz bildete. Um sicher zu sein, dafs diese Substanz auch ganz frei von Homochinin sei, behandelte ich deren Auflösung in warmem Benzol mit Natronlauge, in der Absicht das eventuell anhaftende Homochinin in Chinin überzuführen, das ich nun leicht von der obigen Substanz mittelst Aether zu trennen hoffte, da dieselbe sich in Aether sehr schwer zu lösen schien. Wider Erwarten enthielt nun die Benzollösung aufser einer Spur Chinin kein Alkaloïd mehr. Leider hatte ich die Natronlösung beseitigt, so dafs mir nichts anderes übrig blieb, als zur Aufklärung dieser Punkte die Untersuchung des Homochinins von neuem vorzunehmen.

Während ich mit dieser Untersuchung beschäftigt war, fanden Paul und Cownley*), indem sie meinen Angaben über Homochinin folgten, dafs diese Substanz bei Behandlung mit Natronlauge nur zum Theil in Chinin verwandelt wird, während der Rest derselben in der Lauge gelöst bleibt. Es gelang ihnen auch, diesen Rest in greifbarer Form darzustellen und nachzuweisen, dafs derselbe ein neues Alkaloïd ist, das sie Cupreïn nannten.

Ich habe darauf die Versuche der genannten Chemiker wiederholt und konnte deren Resultate *im Wesentlichen* **) bestätigen. An der Hand meiner Beobachtungen habe ich alsdann das Homochinin aus Chinin und Cupreïn dargestellt und über das Wesen dieser Substanz mich dahin ausgesprochen, dafs dieselbe keineswegs ein besonderes Alkaloïd sei, wie Paul und Cownley meinen, sondern nur eine Verbindung von gleichen Moleculen Chinin und Cupreïn.

---

*) Pharm. J. Transact. [3] **15**, 221.

) Diese Annalen **226, 240. — In dieser Mittheilung sind an betreffender Stelle die beiden Worte „im Wesentlichen“ irrthümlich weggelassen worden.

Die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes, welche ich mir im Folgenden mitzutheilen erlaube, hat nicht nur die volle Bestätigung dieses Ausspruchs ergeben, sondern auch, dafs das neue Alkaloïd, welches ich Eingangs dieser Mittheilung erwähnte, thatsächlich nichts anderes sein konnte, als das von Paul und Cownley entdeckte Cupreïn.

Paul und Cownley zeigten, dafs das Cupreïn in der alkalischen Lösung enthalten ist, wenn Homochinin mit überschüssiger 10 procentiger Natronlauge ausgefällt wird. Ich habe gefunden, dafs Kalkmilch in derselben Weise wirkt; jedoch erweist es sich als zweckmäfsig, den Niederschlag mit Kalkmilch zu kochen, da andernfalls ein grofser Theil des Cupreïns in dem Niederschlag zurückbleibt. Zur Darstellung des Cupreïns kann man auch die betreffenden Rinden sofort mit Kalkmilch auskochen; nur erhält man es dann mit einem anderen Alkaloïd gemengt, von welchem das Cupreïn in Form von neutralem Sulfat getrennt werden kann. Leider ist die Ausbeute an Cupreïn in solcher Art sehr gering. Deshalb ziehe ich es vor, das eventuell Cupreïn enthaltende Chininsulfat, wie es aus den Cuprearinden in bekannter Weise erhalten wird, in verdünnter Schwefelsäure zu lösen, diese Lösung mit überschüssiger Natronlauge zu versetzen und das abgeschiedene Chinin mit Aether auszuschütteln. Die alkalische Lösung wird dann getrennt, nochmals mit Aether extrahirt und nun in der Wärme mit Schwefelsäure neutralisirt, worauf sich alsbald Cupreïnsulfat abscheidet. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Ammoniak zersetzt und sogleich mit heifsem Aether behandelt, welcher beim Erkalten das Cupreïn in Krystallaggregaten abscheidet. Diese werden bei 100° getrocknet und dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Chloroform behandelt, wodurch noch ein kleiner Rückhalt von Chinin

beseitigt werden kann. Dann wird das Ungelöste entweder aus kochendem Alkohol umkrystallisirt oder in verdünnter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung mit Ammoniak übersättigt und das Alkaloïd mit Aether ausgeschüttelt, welcher es alsbald in weifsen concentrisch gruppirten Prismen abscheidet. In letzterer Art wird es stets mit 2 Mol. Krystallwasser erhalten, während das aus Alkohol krystallisirte Alkaloïd meist etwas weniger Wasser enthält. Zur Analyse diente das bei 120 bis 125° getrocknete Alkaloïd.

0,235 g gaben 0,6335 CO_2 und 0,1508 H_2O.
0,3707 g „ 0,033151 N.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2$	Gefunden
C	73,54	73,53
H	7,09	7,13
N	9,03	8,94.

Das aus Aether krystallisirte Cupreïn entläfst sein Krystallwasser bei 100° nicht vollständig; erst bei 120 bis 125° wird es wasserfrei.

I. 0,262 g gaben 0,027 H_2O.
II. 0,417 g „ 0,0435 „

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	10,40	10,30	10,42.

Das Cupreïn krystallisirt aus Aether nur in concentrisch gruppirten Prismen, keineswegs in rhombischen Tafeln, wie Paul und Cownley anfänglich angaben. Die vollkommen entwässerten Krystalle schmelzen bei 198° *). Es löst sich sehr schwer in Aether und Chloroform, leichter in Alkohol. Letztere Lösung reagirt stark basisch und färbt sich auf Zusatz von etwas Eisenchlorid dunkelrothbraun, auf Zusatz von Chlor und Ammoniak intensiv dunkelgrün.

*) Ich fand früher den Schmelzpunkt des Cupreïns etwas niedriger, nämlich bei 191°, vermuthlich weil zu der betreffenden Bestimmung ein nur bei 100° getrocknetes Präparat diente, das also noch etwas Krystallwasser enthielt.

Seine Auflösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zeigt keine Fluorescenz, sie giebt mit Ammoniak einen flockigen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak erheblich, leicht in Natronlauge löst. Ersterer Lösung läfst es sich durch Aether entziehen, nicht dagegen der Natronlösung, sofern ein gewisser Ueberschufs von Natriumhydroxyd vorhanden ist. Natron- oder Kalilauge, vorsichtig zur sauren Cupreïnlösung gebracht, fällen zunächst das Alkaloïd, lösen es aber sofort, sobald sie überschüssig werden. Diesen Lösungen läfst sich das Cupreïn erst dann vollständig durch Aether entziehen, wenn eine gewisse Menge Salmiak zugebracht worden ist.

Das Cupreïn dreht in saurer Lösung die Ebene des polarisirten Lichts stark nach links. Paul und Cownley *), welche sich ausführlich mit dem optischen Verhalten unseres Alkaloïds befafst haben, finden, dafs dasselbe fast ebenso stark auf die Ebene des polarisirten Lichts wirkt wie Chinin.

Das Cupreïn ist eine starke Base; es neutralisirt die Säuren vollständig und bildet damit neutral reagirende Salze, die sich in heifsem Wasser mit gelber Farbe lösen. Aufserdem bildet es noch saure Salze, welche mit Wasser farblose Lösungen geben. Dem entsprechend werden die gelb gefärbten Lösungen der neutralen Salze auf Zusatz einer Säure farblos. Von diesen Salzen habe ich vorerst nur die näher untersucht, welche für mich ein besonderes Interesse hatten.

Neutrales schwefelsaures Cupreïn, durch Sättigen der zum Kochen erhitzten schwefelsauren Lösung des Alkaloïds mit Ammoniak erhalten, scheidet sich beim Erkalten der Lösung in zarten weifsen Nadeln ab, welche sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen und unlöslich sind in einer mäfsig gesättigten wässerigen Auflösung von Natriumsulfat.

---

*) Pharm. J. Transact. [3] **15**, 729.

0,2915 g lufttrocken gaben bei 100° 0,0365 H_2O und dann 0,0825 SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 6\,H_2O$	Gefunden
SO_3	9,78	9,71
H_2O	13,20	12,50.

Saures schwefelsaures Cupreïn. — Gleiche Molecule Cupreïn und Schwefelsäure wurden zusammen bei gelindem Erwärmen in wenig Wasser gelöst, worauf nach kurzer Zeit das saure Salz in derben flächenreichen Prismen krystallisirte. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, wenig in kaltem Wasser.

0,315 g lufttrocken gaben bei 120° 0,016 H_2O und dann 0,1715 SO_4Ba.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2, SO_4H_2 + H_2O$	Gefunden
SO_3	18,86	18,69
H_2O	4,24	5,07.

Neutrales salzsaures Cupreïn wurde durch Wechselzersetzung des Sulfats mit Chlorbaryum in heifser wässeriger Lösung erhalten. Aus der etwas concentrirten Lösung scheidet es sich in kleinen farblosen Nadeln ab, welche sich in kaltem Wasser ziemlich gut lösen, schwieriger in Kochsalzlösung. Seine wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv dunkelbraunroth.

I. 0,2732 g lufttrocken gaben bei 120° 0,0132 H_2O und dann beim Verbrennen 0,6245 CO_2 und 0,159 H_2O.

II. 0,433 g lufttrocken gaben bei 120° 0,0235 H_2O und 0,1645 $AgCl$.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2, HCl + H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	62,52	62,34	—
H	6,31	6,46	—
Cl	9,68	—	9,39
H_2O	4,93	4,83	5,42.

Saures salzsaures Cupreïn. — Die Base wird bei mäfsiger Wärme in einem Ueberschufs von Salzsäure gelöst, worauf sich das Salz beim Erkalten der Lösung in derben kurzen

farblosen oder schwachgelblichen Prismen abscheidet, die sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, wenig in Salzsäure lösen und kein Krystallwasser enthalten.

0,305 g bei 100° getrocknet gaben 0,2285 AgCl.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2$, $(HCl)_2$	Gefunden
Cl	18,53	18,53.

Neutrales Platinsalz. — Die wässerige Lösung des neutralen salzsauren Cupreïns giebt mit Natriumplatinchloridlösung einen gelben flockigen Niederschlag, der sich in kaltem Wasser schwer löst. Beim starken Erhitzen färbt sich das Salz, ehe es verbrennt, intensiv dunkelgrün.

0,315 g lufttrocken gaben bei 100° 0,0195 H_2O und dann beim Verbrennen 0,0545 Pt.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2$, $PtCl_6H_2 + 4H_2O$	Gefunden
Pt	17,65	17,30
H_2O	6,53	6,19.

Ein *saures Platinsalz* wird als ein gelber flockiger Niederschlag beim Vermischen der Lösung der salzsauren Salze mit Platinchlorid erhalten. Der Niederschlag setzt sich bald in kleine orangefarbene platte Nadeln um, die sich sehr wenig in heifsem Wasser, leichter in verdünnter Säure lösen. Es enthält Krystallwasser, das jedoch erst bei 130° vollständig entweicht.

0,210 g lufttrocken gaben bei 130° 0,0048 H_2O und beim Verbrennen 0,0554 Pt.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2$, $PtCl_6H_2 + H_2O$	Gefunden
Pt	26,37	26,38
H_2O	2,42	2,28.

Neutrales weinsaures Cupreïn krystallisirt auf Zusatz einer Lösung von weinsaurem Natrium zur heifsen wässerigen Lösung des neutralen Chlorhydrats oder Sulfats. Es bildet zarte weifse Nadeln, die an trockener Luft etwas verwittern und sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen.

0,414 g lufttrocken gaben bei 120° 0,017 H_2O.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2$, $C_4H_6O_6 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	4,40	4,11.

Neutrales sulfocyanwasserstoffsaures Cupreïn. — Die heifse wässerige Lösung des neutralen Chlorhydrats giebt mit einer mäfsig verdünnten Rhodankaliumlösung milchige Trübung, welche in dem Mafse verschwindet, als sich concentrisch gruppirte farblose Nadeln des schwefelcyanwasserstoffsauren Cupreïns ausscheiden. Dieses Salz wird durch einen mäfsigen Ueberschufs von Rhodankalium ölig gefällt und ist schwerlöslich in Rhodankaliumsolution.

Aufser mit den Säuren verbindet sich das Cupreïn noch mit anorganischen Basen, ferner mit einigen Chinabasen, dagegen (im Widerspruch mit Paul und Cownley) nicht mit Ammoniak. Die Versuche haben mir ergeben, dafs zur vollständigen Auflösung von 1 Mol. Cupreïn ein wenig mehr als 1 Mol. KHO oder NaHO erforderlich ist. Dieses kleine Plus scheint durch die Löslichkeitsverhältnisse der neuen Verbindungen bedingt zu sein. Wendet man übrigens auf 1 Mol. Cupreïn genau 1 Mol. KOH oder NaOH an und schüttelt diese Lösung mit Aether aus, so nimmt derselbe aufser dem nicht gelösten Antheil der Base noch weitere Mengen Alkaloïd, etwa $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ Mol. Cupreïn, auf. Diese Extraction kann indefs leicht durch einen kleinen Ueberschufs von Alkali verhindert werden.

Kaliumverbindung. — Dieselbe löst sich leicht in Wasser; beim Verdunsten dieser Lösung oder auf Zusatz von Kalilauge scheidet sie sich als Gallerte ab.

Die *Natriumverbindung* gleicht im Verhalten der vorigen. Wird die mit überschüssiger Natronlauge vermischte Masse erwärmt, so erfolgt bald Auflösung der Gallerte und nun scheiden sich beim Erkalten atlasglänzende farblose Blättchen der Natriumverbindung ab.

Calciumverbindung. — Die Lösung der Kaliumverbindung giebt mit Chlorcalciumlösung einen weifsen voluminösen Niederschlag der Calciumverbindung, die sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser löst. Die heifse wässerige Lösung dieser Verbindung erstarrt beim Erkalten gallertartig.

Bleiverbindung. — Durch Vermischen der Natriumverbindung in wässeriger Lösung mit äquivalenten Mengen Bleizuckerlösung wird die Bleiverbindung als ein gelber flockiger Niederschlag erhalten, der sich ganz erheblich und mit stark basischer Reaction in kaltem Wasser löst.

Die *Silberverbindung* ist in ähnlicher Weise wie die vorige darzustellen. Dieselbe ist ein gelber flockiger Niederschlag, der sich in kaltem Wasser ziemlich leicht löst. Auch diese Lösung reagirt stark basisch.

Verhalten des Cupreïns zu Essigsäureanhydrid.

Nach diesen Resultaten war anzunehmen, dafs in dem Cupreïn eine Base vorliege, welche ein Phenolhydroxyl enthalte. Dem entsprechend mufste bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cupreïn ein Derivat desselben erhalten werden, in welchem der Charakter des Phenols ausgelöscht war. Der Versuch entsprach vollkommen dieser Auffassung.

Entwässertes Cupreïn quillt mit einem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid zusammengebracht und auf 85° erwärmt alsbald auf und löst sich schliefslich. Nach wenigen Stunden ist die Einwirkung des Anhydrids beendet. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird nach und nach mit kleinen Mengen Ammoniak bis fast zur Neutralisation vermischt, die Base nun mit Ammoniak gefällt und mit Aether ausgeschüttelt, welcher sie beim Verdunsten in farblosen sechsseitigen Tafeln zurückläfst, die dem hexagonalen Krystallsystem angehören. Diese Krystalle sind das *Diacetylcupreïn;* sie sind wasserfrei und schmelzen bei 88°.

0,297 g geschmolzen gaben 0,7605 CO_2 und 0,1775 H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$	Gefunden
C	70,05	69,83
H	6,59	6,64.

Das Diacetylcupreïn löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform. Seine alkoholische Lösung reagirt stark basisch; sie giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Dagegen färbt sich diese Lösung noch mit Chlor und folgendem Zusatz von Ammoniak intensiv dunkelgrün. In verdünnten Säuren löst es sich leicht und wird daraus durch Ammoniak oder Natronlauge unverändert in Flocken niedergeschlagen. Indefs verschwindet der mittelst Natronlauge erhaltene Niederschlag, wenn von der Lauge ein Ueberschufs angewandt wurde, schon nach wenigen Minuten, indem die Base in Essigsäure und Cupreïn gespalten wird.

Salzsaures Diacetylcupreïn. — Durch Vermischen der Base mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure und Verdampfen der Lösung bei gelinder Temperatur wurde das neutrale Chlorhydrat erhalten, welches sich aus der stark concentrirten Lösung in kleinen sechsseitigen Tafeln abschied. Dieses Salz löst sich sehr leicht in Alkohol oder Wasser; Eisenchlorid verursacht in diesen Lösungen keine Färbung.

Mit Platinchlorid giebt die schwach angesäuerte Lösung des Chlorhydrats einen gelben amorphen flockigen Niederschlag von *Diacetylcupreïnchloroplatinat*, welcher sich sehr schwer in kaltem Wasser löst.

I. 0,2517 g lufttrocken gaben bei 110° 0,0152 H_2O und beim Verbrennen 0,0552 Pt.

II. 0,3125 g lufttrocken gaben beim Verbrennen 0,0705 Pt.

	Berechnet für $C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$, $PtCl_6H_2 + 3H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Pt	22,67	21,93	22,56
H_2O	6,17	6,03	—

Verhalten des Cupreïns zu concentrirter Salzsäure.

Bekanntlich hatte ich gefunden, dafs sich das Homochinin beim Erhitzen mit Salzsäure von 1,125 spec. Gew. in geschlossenem Rohr auf 140° im Verlauf weniger Stunden vollständig zersetzt, wobei sich nur Chlormethyl und Apochinin bilden. Die obigen Resultate liefsen nun erwarten, dafs das Cupreïn bei derselben Behandlung *nur Apochinin* liefern würde.

Wird Cupreïn mit Salzsäure von 1,125 spec. Gew. einige Stunden auf 140° erhitzt, so läfst sich beim Oeffnen der betreffenden Röhren auch nicht der leiseste Druck in denselben erkennen; demnach bildete sich auch kein Chlormethyl. Gleichwohl war alsdann das Alkaloïd verändert und zwar vollständig in Apochinin umgewandelt, das sich auf Zusatz von Ammoniak abschied.

Es mag hier beigefügt werden, dafs sich das Apochinin in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid dunkelbraunroth färbt und dafs dessen Lösung, wenn man jede Erwärmung derselben vermeidet, sich mit frisch bereitetem Chlorwasser bei folgendem Zusatz von überschüssigem Ammoniak intensiv dunkelgrün färbt. Findet Erwärmung der Lösung statt, z. B. wenn man in die stark saure Lösung Chlorkalklösung eintropfen läfst und nun einen Ueberschufs von Ammoniak zufügt, dann versagt diese Reaction mehr oder weniger.

Verhalten des Cupreïns zu Jodmethyl.

Die Vergleichung der Formeln des Cupreïns $C_{19}H_{20}N_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ und des Chinins $C_{19}H_{20}N_2\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$ sowie der sonstigen Eigenschaften der beiden Alkaloïde mit einander macht es im hohen Grade wahrscheinlich, dafs das Chinin einfach der Methyläther des Cupreïns ist. Es war daher auch denkbar, dafs das

Cupreïn entsprechend folgender Gleichung in Chinin umgewandelt werden könne :

$$C_{19}H_{21}MN_2O_2 + CH_3J = MJ + C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O_2.$$

Die Versuche, welche sehr oft wiederholt und unter den verschiedensten hier in Betracht kommenden Variationen ausgeführt wurden, ergaben indefs nicht das gewünschte Resultat. Beispielweise verfuhr man dabei wie folgt :

Es wurde 1 Mol. Cupreïn und 1 Mol. KOH zusammen in Wasser gelöst, dazu eine Auflösung von 1 Mol. $AgNO_3$ gegeben, wobei sich Cupreïnsilber bildete, das sich in gelben Flocken abschied. Zu dieser Mischung wurde sofort 1 Mol. CH_3J, in etwas Holz- oder Weingeist gelöst, gebracht und das betreffende Gefäfs verschlossen. Die Einwirkung von Jodmethyl auf Cupreïnsilber fand alsbald statt; es bildete sich AgJ, während sich die Lösung intensiv gelb färbte. Nach etwa 12 Stunden war die Reaction beendet; es wurde filtrirt, das Filtrat vom Holz- oder Weingeist durch Abdampfen befreit und die rückständige Lösung, welche stark basisch reagirte, mit Aether extrahirt. Dieser nahm nur eine kleine Menge Cupreïn auf, *kein Chinin.* Die basische rückständige wässerige Lösung wurde dann mit Salzsäure neutralisirt und dazu eine Auflösung von Jodkalium in Wasser gegeben, wodurch *Cupreïnmethyljodid* gefällt wurde.

Bei dieser Reaction hatte sich also *Cupreïnmethylhydroxyd* gebildet und zwar in der Hauptsache; wendet man dagegen Cupreïnnatrium an, so erhält man eine Verbindung desselben mit Jodmethyl, welche basisch reagirt und bei der Neutralisation mit Säuren *Cupreïnmethyljodid* abscheidet.

Letzteres erhält man nun weit einfacher, wenn man zu 1 Mol. Cupreïn in alkoholischer Lösung 1 Mol. Jodmethyl bringt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich aus der Lösung Cupreïnmethyljodid ab und zwar so vollständig, dafs die in der Lösung noch rückständige kleine Menge Jodid vernach-

lässigt werden kann. Das Jodid wird dann durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten.

Es bildet kleine farblose Nadeln, welche wasserfrei sind, sich sehr schwer in kaltem Alkohol und Wasser lösen und in Aether unlöslich sind. Dagegen löst es sich sehr leicht in Säuren und in Alkalien. Wird seine Auflösung in überschüssiger Kali- oder Natronlauge anhaltend gekocht, so erleidet das Jodid dabei keine nennenswerthe Veränderung; beim Absättigen der Lösung scheidet sich wieder das Jodid ab, nur etwas gefärbt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2$, CH_3J.

0,2015 g bei 120° getrocknet gaben 0,1015 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	28,09	27,22.

Das *Chlorid* entsteht beim Digeriren des Jodids in heifsem Wasser mit frisch gefälltem Chlorsilber. Beim Erkalten krystallisirt dann dasselbe in kleinen farblosen Nadeln, die sich leicht und mit gelber Farbe in heifsem Wasser lösen, weniger in kaltem Wasser. Diese Lösungen färben sich mit Eisenchlorid intensiv dunkelbraunroth, mit wenig Chlor und überschüssigem Ammoniak intensiv dunkelgrün und zeigen auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, selbst bei starker Verdünnung, keine Fluorescenz. Es löst sich leicht in Säuren und Alkalien, ist wasserfrei und nach $C_{19}H_{22}N_2O_2$, CH_3Cl zusammengesetzt.

0,2162 g bei 100° getrocknete Verbindung gaben 0,528 CO_2 und 0,1365 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	66,37	66,60
H	6,93	7,00.

Das *saure Chloroplatinat* entsteht beim Vermischen der wässerigen Lösung des Chlorids mit Platinchlorid und ist ein orangefarbener krystallinischer Niederschlag, der sich schwer in Wasser löst.

0,2588 g lufttrocken gaben bei 100° 0,0122 H_2O und dann beim Verbrennen 0,0658 Pt.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2.CH_3, PtCl_6H + 2H_2O$	Gefunden
Pt	25,25	25,42
H_2O	4,67	4,72.

Das *neutrale Sulfat* wird durch Digestion des Jodids mit äquivalenten Mengen schwefelsauren Silbers in heifser wässeriger Lösung erhalten. Beim Verdunsten der gelb gefärbten Lösung resultirt endlich das Sulfat in kleinen weifsen Nadeln, welche sich sehr leicht in kaltem Wasser lösen und mit Eisenchlorid, sowie mit Chlor und Ammoniak die oben wiederholt angegebenen Farbenreactionen zeigen. Es enthält kein Krystallwasser.

0,2492 g bei 120° getrocknet gaben 0,078 SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O_2.CH_3)_2.SO_4$	Gefunden
SO_3	10,71	10,75.

Cupreïnmethylhydroxyd wurde gewonnen, indem man das Sulfat in heifser wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Barytwasser zersetzte und die Lösung im Exsiccator verdunstete. Das Hydroxyd bleibt dabei als ein gelber amorpher Rückstand, der sich in spröden Blättchen von den betreffenden Gefäfswänden loslösen läfst. Es schmeckt intensiv bitter, löst sich nicht in Aether, leicht dagegen in Wasser und ertheilt demselben stark basische Reaction. Diese Lösung giebt mit Kupferchloridsolution einen apfelgrünen Niederschlag; mit wenig Eisenchlorid einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat, der sich auf Zusatz von weiteren Mengen Eisenchlorid wieder löst, während sich die Lösung dunkelbraunroth färbt; mit einem Ueberschufs von Chlorkalklösung auf Zusatz von Ammoniak eine prächtig rothe Färbung. Wird die Lösung des Hydroxyds schwach angesäuert und nur wenig Chlorkalksolution hinzugebracht, so erzeugt dann Ammoniak dunkelgrüne Färbung derselben.

Das Hydroxyd löst sich ohne Fluorescenz in verdünnter überschüssiger Schwefelsäure, dagegen in Alkohol mit blaugrüner Fluorescenz. Es löst sich leicht in Natronlauge und scheint durch einen Ueberschufs derselben beim Kochen nur unbedeutend verändert zu werden.

Wir haben gesehen, dafs in den Cupreïnmethylverbindungen das Phenolhydroxyl noch zur voller Wirkung gelangt. Es konnte nun erwartet werden, dafs diese bei geeigneter Behandlung in Methylcupreïnmethyl- oder Chininmethylverbindungen übergehen würden, z. B. in folgender Art :

$C_{19}H_{21}MN_2O_2, CH_3J + CH_3J = MJ + C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O_2, CH_3J.$

Die Versuche ergaben indefs nicht das erwartete Resultat, indem sich nämlich nicht Methylcupreïnmethylverbindungen, sondern Cupreïndimethylverbindungen bildeten. Bei Anwendung der Silberverbindung entstand leicht und rasch Cupreïndimethylhydroxyd, das eine stark basisch reagirende und rothgelb gefärbte wässerige Lösung giebt. Wird diese Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt und dazu etwas Jodkaliumlösung gegeben, so krystallisirt nun *Cupreïndimethyljodid* in glänzenden rothgelben Blättern, die sich leicht in Säuren, Alkalien und Alkohol, schwierig in Wasser lösen und nach $C_{19}H_{22}N_2O_2, (CH_3J)_2 + 5\,H_2O$ zusammengesetzt sind.

0,2347 g lufttrocken gaben bei 100° 0,0297 H_2O und dann 0,1615 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	37,13	37,34
H_2O	13,15	12,65.

Nach diesen Mifserfolgen in Betreff der Synthese des Chinins oder seiner Jodmethylverbindung wurde jetzt die Natriumverbindung dieses Jodids von neuem mit Jodmethyl behandelt und zwar, da die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam erfolgte, in geschlossenen Röhren bei 100°. Die Lösung war alsdann dunkelbraun gefärbt, sie zeigte keine basische Reaction mehr und schied auf Zusatz von

Wasser ein braunes Harz ab. Da sich andererseits Jodnatrium gebildet hatte, so hätte dieses Harz vielleicht Chinindimethyljodid sein können. Indefs konnte eine Aehnlichkeit geschweige denn die Identität zwischen diesem Reactionsproduct und dem Chinindimethyljodid nicht erkannt werden. Das Harz löste sich leicht in Natronlauge und in verdünnten Säuren; ohne Zweifel enthielt es das Phenolhydroxyl noch unverändert.

Wie es sich auch mit letzterer Verbindung verhalten mag, aus den vorhergehenden Versuchen ergiebt sich klar und deutlich, dafs der Wasserstoff des Phenolhydroxyls im Cupreïn einer Substitution durch Methyl kräftig Widerstand leistet.

Homochinin.

Das Homochinin sprechen Paul und Cownley nach wie vor als ein besonderes Chinaalkaloïd an und sie stützen sich dabei auf die Verschiedenheit seines Verhaltens von dem des Cupreïns, Chinins und der entsprechenden Salze. Sie übersehen, dafs gerade dieses Verhalten durch die *Verbindung* der beiden Basen bedingt sein kann.

Dafs sich die Verbindung von Cupreïn mit Chinin in Alkohol leicht löst und daraus nur amorph abscheidet, würde also nichts Befremdliches sein und ebensowenig das Aussehen und Verhalten einiger Homochininsalze als Beweis für die Individualität des Homochinins gelten können.

Das Cupreïn ist, wie wir gesehen haben, eine Diaminbase und als solche zweisäurig; gleichzeitig ist es aber in Folge seiner Natur als Phenol einbasisch. Es kann sich somit mit 2 Mol. einer einbasischen Säure und ebenso mit 1 At. eines Metalls z. B. K, Na verbinden. Werden letztere Verbindungen mit einer äquivalenten Menge salzsauren Chinins, in Wasser gelöst, zusammengebracht, so resultirt ein Niederschlag, der im wesentlichen aus Homochinin besteht; z. B. :

$$C_{19}H_{21}NaN_2O_2 + C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl$$
$$= NaCl + C_{20}H_{24}N_2O_2, C_{19}H_{22}N_2O_2.$$

Diese einfache Darstellung von Homochinin scheint mir zu beweisen, dafs diese Substanz nur eine Verbindung von 1 Mol. Chinin und 1 Mol. Cupreïn sein kann. Und damit harmoniren auch meine Chininbestimmungen, die ich von dieser Substanz ausführte. So fand ich früher 52 pC. Chinin, während die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2, C_{19}H_{22}N_2O_2$ 51,1 pC. Chinin verlangt.

Auch Paul und Cownley fanden anfänglich bei Homochinin einen Chiningehalt von nahezu 50 pC. Später aber haben diese Chemiker ihre fraglichen Angaben als unzutreffend bezeichnet, angeblich weil mit zu kleinen Mengen Material gearbeitet wurde; nun finden sie, dafs das Homochinin aus rund 40 pC. Chinin und 60 pC. Cupreïn besteht.

Obwohl ich dieses Verhältnifs von Chinin zu Cupreïn = 2 : 3 nach dem obigen nicht für wahrscheinlich halten konnte, so fand ich es doch mit Bezug auf die Autorität dieser Chemiker für nöthig, meine bezüglichen Bestimmungen bei *synthetisch dargestelltem Homochinin* zu wiederholen.

In dem ersten Versuche wurde das erforderliche Homochinin durch Auflösen gleicher Molecule Chinin und Cupreïn in verdünnter Schwefelsäure, Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die Menge des Aethers wurde so gewählt, dafs die Abscheidung der Substanz erst nach etwa einer Stunde begann. Von da ab schieden sich grofse längliche sechsseitige rhombische Tafeln ab, die gesammelt und mit äthergesättigtem Wasser abgespült wurden. Dieselben schmolzen, nachdem sie bei 120 bis 125° getrocknet waren, bei 176 bis 177° und enthielten 48,5 pC. Chinin (bezogen auf die wasserfreie Substanz).

Bei einer zweiten Darstellung des Homochinins wurde nur ein Viertel so viel Aether genommen als bei vorigem

Versuch. Dabei schieden sich sogleich concentrisch gruppirte Nadeln aus, die frappante Aehnlichkeit mit denen des Cupreïns hatten; die bald darauf sich abscheidende Krystallpartie konnte indefs als Homochinin erkannt werden. Eine Trennung der beiden Krystallisationen war jedoch nicht ausführbar. Der Chiningehalt dieses Gemenges betrug 45,8 pC.

Trotzdem, dafs in diesem Gemenge das Cupreïn deutlich sichtbar war, betrug dessen Gehalt an Chinin doch gegen 6 pC. mehr als Paul und Cownley bei ihrem Homochinin gefunden haben; damit verliert das von ihnen ermittelte Verhältnifs von Chinin zu Cupreïn = 2 : 3 an Wahrscheinlichkeit. Vermuthlich haben diese Chemiker ein Homochinin untersucht, das noch mehr Cupreïn beigemengt enthielt als das eben erwähnte.

Letztere Darstellung der fraglichen Substanz zeigt deutlich, dafs unter gewissen Verhältnissen Gemenge von Homochinin und Cupreïn erhalten werden. Ja, wenn ich die Literatur über Homochinin durchgehe, so glaube ich, dafs hin und wieder selbst reines oder wenigstens fast reines Cupreïn als *Homochinin* angesehen wurde.

Unsere Vorstellungen über die Basicität des Cupreïns und Chinins und die obigen Chininbestimmungen sprechen nur zu Gunsten der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $C_{19}H_{22}N_2O_2$ für Homochinin, mit welcher die von mir für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Zahlen genügend übereinstimmen :

	verlangt	gefunden im Mittel*)
C	73,81	73,75
H	7,22	7,28.

Da früher die Krystallwasserbestimmungen bei Homochinin bezüglich der Formel nicht ganz entscheidend waren, so habe

*) Diese Annalen **225**, 100.

ich nachträglich den fraglichen Gehalt bei synthetisch dargestelltem, schön krystallisirtem Homochinin nochmals bestimmt.

0,4135 g lufttrocken gaben bei 120 bis 125° 0,043 H_2O.

Demnach ist das unverwitterte, krystallwasserhaltige Homochinin nach $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 4H_2O$ zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	10,19	10,38.

Damit schliefse ich meine Untersuchung über Homochinin, das also aus der Liste der Chinaalkaloïde zu streichen ist, und möchte nur noch beifügen, dafs meine Behauptung *), man werde zukünftig das Homochinin lieber synthetisch, d. h. aus Chinin und Cupreïn darstellen, als in der (damals) üblichen Weise, früher in Erfüllung gegangen ist als ich erwartete.

Studien in der Methylenblaugruppe;

von *August Bernthsen.*

(Hierzu Tafel II.)

(Eingelaufen den 7. Juli 1885.)

Die vorliegende Untersuchung ist, wie aus kurzen Mittheilungen in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft **) ersichtlich, hervorgegangen aus einem eingehenden Studium des *Methylenblaus*, jenes schönen blauen schwefelhaltigen Farbstoffs, mit welchem der um die Entwicklung der Farbenindustrie hochverdiente Forscher H. Caro im Jahre 1876 die Chemie beschenkt hat ***).

*) Diese Annalen **226**, 242.

) A. Bernthsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 1025, 2896; **17**, 611, 2854 ff.

***) D. R. P. 1886; Engl. Pat. 3751, vom 9./10. 1877.

Das genauere Studium des genannten Farbstoffs, welcher aus p-Amido-dimethylanilin durch Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid dargestellt wird, führte zu der Erkenntnifs, dafs, früheren Angaben entgegen, in seinem Molecul auf 16 At. Kohlenstoff drei (nicht vier) Atome Stickstoff enthalten sind, und dafs ihm die Formel $C_{16}H_{18}N_3SCl$ zukommt. Ferner konnte dem sog. Lauth'schen Violett oder *Thionin*, wie es hier auch genannt werden soll*), welches in analoger Weise aus p-Phenylendiamin, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid entsteht, die Formel $C_{12}H_{10}N_3SCl$ zuertheilt werden. So zeigte sich die Analogie in der Bildungsweise der Farbstoffe auch in ihren Formeln, welche nunmehr nur um C_4H_8, gleich $4\times CH_2$, von einander differirten. Diese Differenz erschien darin begründet, dafs, dem Zusammensetzungsunterschied der Ausgangsmaterialien entsprechend, das Methylenblau vier an zwei Stickstoffatome gebundene Methylgruppen enthalte, während diese Stickstoffatome im Lauth'schen Violett an Wasserstoff gebunden seien (welche Betrachtung zumal für die Leukobasen genannter Farbstoffe Geltung haben mufste). Für diesen Fall aber hatte man anzunehmen, dafs ihnen beiden eine gemeinsame *Mutter*substanz zu Grunde liege, aus welcher durch Eintritt zweier Amidogruppen das Leukoviolett (oder Violett), und durch Austausch der Amidwasserstoffatome gegen Methyl das Leukomethylenblau (oder das Blau selbst) entstehe.

Das Experiment bestätigte diese Betrachtungen. Es gelang, aus Diphenylamin durch Einwirkung von Schwefel eine schön charakterisirte Verbindung, das

---

*) Von *θεῖον* Schwefel und *το ἴον* Veilchen, also violetter schwefelhaltiger Farbstoff. Ein analoger violetter, aber phenolartiger Farbstoff kann so den analogen Namen „Thionol" erhalten.

Thiodiphenylamin, $C_{12}H_9NS$,

zu gewinnen, welches in der That die Stammsubstanz obiger Farbstoffe ist. Somit war die Frage nach deren Constitution im wesentlichen auf jene des Thiodiphenylamins zurückgeführt. Es ist daher diese Verbindung in Anbetracht ihrer Wichtigkeit ausführlicher studirt worden. Die im *ersten* Abschnitt niedergelegten Untersuchungen setzen aufser Zweifel, dafs es die Constitution :

$$NH\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_4\end{cases}S$$

besitzt.

Dafs die Leukobase des Lauth'schen Violett, das Leuko-*thionin*, wie es im folgenden bezeichnet werden wird, thatsächlich Diamidothiodiphenylamin ist, hat sich durch seine Synthese aus Thiodiphenylamin nachweisen lassen. Dem Studium dieses Farbstoffs ist der *dritte* Abschnitt gewidmet.

Das *Methylenblau*, als der technisch bis jetzt allein wichtige Farbstoff der ganzen Gruppe, hat im *fünften* Abschnitt eine ausführlichere Behandlung erfahren, die sich sowohl auf seine Bildungsweise und seine Zusammensetzung, als auf seine Constitution und seine Beziehungen zum Thionin erstreckt. Anhangsweise werden in diesem Abschnitt auch einige Beobachtungen über den schön rothen Körper, der bei der technischen Darstellung neben dem Blau entsteht, das *Methylenroth*, mitgetheilt.

Da der Eintritt zweier Amido- oder Dimethylamidogruppen das Thiodiphenylamin in die Leukobase von Farbstoffen verwandelt, so war es ferner sehr interessant, die Frage näher zu untersuchen, ob hier nur ein speciellerer Fall von Farbstoffbildung vorliege, oder ob das Thiodiphenylamin in ähnlicher Weise die Muttersubstanz einer ganzen Farbstoffclasse sei, wie dies das Triphenylmethan für die umfangreiche Classe der Rosanilinfarben ist.

Das Ergebnifs der bezüglichen Untersuchungen ist, dafs das Thiodiphenylamin schon durch den Eintritt einer einzigen Amidogruppe, ferner durch denjenigen eines oder zweier Hydroxyle in Leukofarbstoffe, theils von basischem, theils von Phenolcharakter übergeht, und dafs sogar intermediäre, gleichzeitig eine Amidogruppe und ein Hydroxyl enthaltende Verbindungen existiren. Die zugehörigen Farben können freilich, wie auch schon das Thionin, an Schönheit (oder Brauchbarkeit) mit dem Methylenblau fast alle nicht wetteifern, sind aber immerhin sehr interessante und wohl charakterisirte Verbindungen. Dem Farbstoff aus Mono*amido*thiodiphenylamin ist der *zweite*, jenem aus Mono*oxy*thiodiphenylamin der *siebente*, endlich demjenigen aus *Dioxy*thiodiphenylamin, dem *Thionol*, der *achte* Abschnitt gewidmet. Der *vierte* Abschnitt behandelt einen bei der Darstellung des Lauth'schen Violett nebenher entstehenden diesem isomeren Farbstoff, das *Isothionin*; der *sechste* Abschnitt zwei aus dem Methylenblau z. B. durch Alkalien entstehende und ihm noch nahe verwandte Verbindungen : das schön färbende *Methylenazur* und das *Methylenviolett*. Letzteres sowie das im *neunten* Abschnitt besprochene, aus p-Amidophenol nach der Lauth'schen Reaction entstehende *Thionolin* sind intermediäre Verbindungen zwischen den basischen und den Phenol-Farbstoffen.

Somit erschliefst sich eine *ganze Classe* neuer schwefelhaltiger Farbstoffe, deren einzelne Glieder manche Analogie mit den Triphenylmethanderivaten aufweisen. Auf derartige Analogien, sowie auf einige weitere allgemeine Gesichtspunkte soll zu Schlufs dieser Arbeit, Abschnitt *zehn*, hingewiesen werden, woselbst auch eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten der gewonnenen Verbindungen und einiger ihrer Eigenschaften gegeben werden soll.

Bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchungen bin ich von meinen Privatassistenten Herrn Dr. H. Sattler, Herrn A. Simon und zuletzt Herrn Dr. M. J. Lazarus, denen ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank ausspreche, sowie von Herrn N. Fränkel unterstützt worden. Der Antheil dieser Herren ist, soweit er nicht mehr besonders erwähnt wird, aus den vorläufigen Mittheilungen in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin*), sowie aus den demnächst erscheinenden Dissertationen von N. F. und A. S.**) ersichtlich.

Insbesondere möchte ich auch mit verbindlichstem Danke des freundlichen Entgegenkommens der Direction der Badischen Anilin- und Sodafabrik, zumal des Herrn Dr. H. Caro, hier gedenken, durch welches die vorliegende Untersuchung mir in wesentlichen Punkten erleichtert worden ist.

Erster Abschnitt: **Thiodiphenylamin und seine näheren Abkömmlinge.**

1) *Darstellung des Thiodiphenylamins aus Diphenylamin und Schwefel.*

Schwefel wirkt auf geschmolzenes Diphenylamin bei höherer Temperatur energisch unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Bräunung ein***). Die Reaction beginnt schon etwas über 200°, verläuft langsam und ruhig bei 230°, und wird durch weitere Temperatursteigerung auf 250 bis 300° lebhafter und selbst sehr energisch.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1025, 2896; **17**, 611, 2854, 2857, 2860.

**) Zürich, 1885.

***) Ein Zusatz von Bleioxyd ist weder erforderlich noch von Vortheil.

Der Schwefel wirkt hierbei *substituirend* auf das Diphenylamin ein nach folgender Gleichung :

$$C_{12}H_{11}N + 2S = C_{12}H_9NS + H_2S$$ *).

Indefs treten neben dieser Reaction stets noch andere auf, so dafs nicht viel mehr als die Hälfte des Diphenylamins in Thiodiphenylamin übergeführt wird; ein geringer Theil des ersteren bleibt unverändert, ein anderer nicht unbeträchtlicher Theil wird in harzige, beim Destilliren verkohlende Producte verwandelt.

Die gröfste Menge des zu den nachfolgenden Versuchen verwendeten Thiodiphenylamins wurde (H. Sattler) durch directes langsames Erhitzen der von vornherein gemischten Materialien (je 1500 g Diphenylamin mit 570 bis 600 g Schwefel) **) auf freiem Feuer bis schliefslich zum Sieden dargestellt, wozu etwa sechs bis acht Stunden (bei den angegebenen Mengenverhältnissen und stetiger mäfsiger Schwefelwasserstoffentwicklung) erforderlich waren. Den Schlufs der Reaction erkennt man an dem fast völligen Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung bei z. B. 265° (ganz sistirt dieselbe bei weiterem und höherem Erhitzen nicht, vielmehr wird auch noch beim Destilliren der Schmelze andauernd etwas Schwefelwasserstoff entbunden), oder auch an der nicht bemerkenswerth weiter fortschreitenden Gewichtsabnahme (welche bei

*) Es ist also hier eine directe Substitution von zwei Wasserstoffatomen gegen ein Schwefelstoffatom eingetreten. Man sieht daraus aufs neue, wie die substituirende Wirkung des Schwefels viel häufiger ist als man früher angenommen hat. Die Einwirkung ist hier eine analoge wie bei der Bildung des Thioanilins aus Schwefel und Anilin, nur dafs von letzterem hierzu zwei Molecule erforderlich sind. Hingegen ist sie nicht gleichartig mit der interessanten von A. W. Hofmann studirten Reaction des Schwefels auf substituirte Säureamide, wie z. B. Benzanilid.

**) Aus geschmolzenem Diphenylamin scheidet sich Schwefel beim Erkalten in hübschen Krystallen ab.

250 g Diphenylamin z. B. 63 g betrug, während nach obiger Gleichung 50,5 g H_2S hätten entwickelt werden sollen).

Die erhaltene Schmelze, welche beim Erkalten erstarrt, giebt man noch flüssig durch einen vorgewärmten langhalsigen Trichter in nicht tubulirte Retorten, welche damit nicht viel weiter als bis zur Hälfte gefüllt werden dürfen (bei Verarbeitung von 1500 g Diphenylamin werden vier Retorten von je 750 cbcm Inhalt verwendet) und erhitzt zu lebhaftem Sieden. Es destillirt eine anfangs schwach, später stärker gelblich gefärbte, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Flüssigkeit über. Schliefslich tritt ein Punkt ein, wo diese nur noch in geringer Menge übergeht, und wenn dann die Temperatur noch weiter zur beginnenden Dunkelrothgluth gesteigert wird, so beginnt unter erneuter Schwefelwasserstoffentwicklung die dunkelbraun gewordene Masse plötzlich zu schäumen und zu steigen, indem völlige Verkohlung eintritt. Man mufs zur Vermeidung des Ueberschäumens alsbald die Flamme entfernen; nach dem Erkalten zeigt sich alsdann die Retorte erfüllt von einer sehr porösen, leicht zerdrückbaren, glänzenden, schwarzen, kohligen Masse.

Das Gewicht des Destillats beläuft sich durchschnittlich auf 50 bis 65 pC. vom Gewicht des angewandten Diphenylamins *), z. B. 940 g aus der angegebenen Menge; es besteht aus drei Substanzen : dem gebildeten Thiodiphenylamin, etwas unverändertem Diphenylamin, und sehr geringen Mengen eines penetrant riechenden, die Augen zu Thränen reizenden Oels, welches die erstarrten Krystallkuchen durchtränkt.

*) Trotz vielfacher Modification des Verfahrens konnten keine gröfseren Ausbeuten erzielt werden. Auch beim Destilliren der Schmelze im Vacuum, welches zudem wegen des hohen Schmelzpunkts des Thiodiphenylamins seine Schwierigkeiten hat, tritt beträchtliche Verkohlung ein (Ausbeute z. B. 68 pC.).

Zur Reindarstellung des Thiodiphenylamins gelangt man leicht durch fractionirte Destillation aus tubulirten Retorten, unter Anwendung eines Geifsler'schen unter Druck mit Stickstoff gefüllten Thermometers, welches für Temperaturen über 360° und selbst 400° sehr gute Dienste geleistet hat. Man fängt dabei das von 368 bis 372° (uncorr.) Siedende getrennt auf. Noch besser, wenn auch etwas umständlicher, gelangt man zu einem sehr reinen Product, wenn man der Destillation ein Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol vorangehen läfst. So resultirten aus obigen Mengen leicht 500 bis 600 g krystallisirter Verbindung, die bei nochmaliger Destillation nunmehr bei 368° (nach obigem Thermometer) zu sieden begann und bis 372° fast vollkommen überging; das Thermometer blieb für $^2/_3$ der Gesammtmenge bei 371° stationär; in der Retorte hinterblieb eine nur ganz geringe Menge verkohlenden Harzes.

Endlich kann man auch die Trennung des Diphenylamins vom Thiodiphenylamin glatt durch Lösen des Destillats in Aether (von welchem ziemlich viel, z. B. das 18-fache Gewicht erforderlich ist) und Einleiten von gasförmiger Salzsäure bewerkstelligen, durch welche nur das Diphenylamin gefällt wird. Die Ausbeute an reinem Thiodiphenylamin betrug nach diesem Verfahren mehrfach 45 bis 47 pC. vom Gewicht des angewandten Diphenylamins.

Das als Nebenproduct auftretende penetrant lauchartig riechende Oel, welches anfänglich für Phenylsulfid gehalten wurde, geht bei den Destillationen im wesentlichen mit dem Diphenylamin, dieses durchtränkend, über. Nach Versuchen des Herrn N. Fränkel ist es *Phenylsulfhydrat* *).

*) Es läfst sich vom Diphenylamin seiner geringen Menge wegen schwer durch fractionirte Destillation oder durch Ausziehen mit Petroläther trennen, wohl aber, wenn auf solche Weise zunächst eine Anreicherung des Oels in einem Theil des Diphenylamins

Eigenschaften. — Das reine Thiodiphenylamin ist eine sehr schöne und wohlcharakterisirte Verbindung. Es ist in heifsem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem wenig, in Aether mäfsig leicht, leicht in Benzol, zumal heifsem, desgleichen ziemlich leicht in heifsem Eisessig, dagegen sehr wenig in Ligroïn löslich. Durch Krystallisation aus heifsem Alkohol oder Benzol oder aus Aether erhalten stellt es kleine, schöne, glänzende, hell weifsgelbe, fettglänzende Blätter dar, welche an der Luft sich leicht oberflächlich oxydiren und grün färben, zumal wenn sie noch feucht sind.

Es schmilzt bei 180° (uncorr.) und siedet fast unzersetzt gegen 371° (uncorr.). Bei einem Druck von etwa 40 mm wurde der Siedepunkt 290° beobachtet. Es sublimirt sehr leicht und schön in sehr dünnen irisirenden Blättchen, welche bei Luftabschlufs ganz farblos erhalten werden. Die Dämpfe

---

erreicht worden ist, leicht (wenigstens annähernd), wenn man die Masse in trockenem Aether löst, die Base durch HCl-gas fällt und nach dem Waschen des Filtrats mit Wasser den Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Oel, dessen Menge übrigens nur wenige Cubikcentimeter betrug und welches nur noch ganz wenig Diphenylamin enthielt, zeigte bei der Rectification den annähernden Siedepunkt 165 bis 174°. Es enthielt reichliche Mengen Schwefel, dagegen keinen Stickstoff. In alkoholischer Lösung gab es mit $CuSO_4$ einen eigelben, mit $AgNO_3$ einen weifsgelben krystallinischen, mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ einen citronengelben, mit $HgCl_2$ einen schweren weifsen Niederschlag; in conc. H_2SO_4 unter Erwärmung gelöst, färbte es die Säure kirschroth, wenn auch nicht später rein blau. Der Siedepunkt des *Phenylsulfhydrats* ist zu 174° angegeben. Zur Bestätigung wurde es nach Voigt (diese Annalen **119**, 42) mittelst Quecksilberchlorid in die Verbindung C_6H_5-S-Hg-Cl übergeführt, welche aus viel heifsem Alkohol in prächtigen weifsen Blättern krystallisirte, und diese der Analyse unterworfen.

0,3678 g gaben 0,2477 HgS = 0,2135 Hg.

	Berechnet für C_6H_4SHgCl	Gefunden
Hg	58,05	58,05.

besitzen einen eigenthümlichen, leicht wiederzuerkennenden, nicht unangenehmen Geruch.

Das durch Destillation erhaltene Thiodiphenylamin bildet schöne, hell weifslichgelbe, mürbe Krystallkuchen, welche auf der Bruchfläche als aus langen annähernd parallelen, glänzenden, dicken Prismen bestehend erscheinen.

Von den ausgeführten Analysen mögen hier nur einige noch nicht a. a. O. mitgetheilte Erwähnung finden. Sie beziehen sich auf bei 100° getrocknete Substanz.

1. 0,2715 g gaben 16,0 cbcm Stickstoff bei + 10,1° und 748,1 mm Barometerstand.
2. 0,1756 g gaben 0,2084 $BaSO_4$ *).
3. 0,2178 g „ 0,5802 CO_2 und 0,0919 H_2O **).

	Berechnet für $C_{12}H_9NS$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	72,36	—	—	72,64
H	4,52	—	—	4,69
N	7,04	7,02	—	—
S	16,08	—	16,30	—

Das Thiodiphenylamin besitzt also die Formel $C_{12}H_9NS$.

Dafs auch die Dampfdichte in Uebereinstimmung mit dieser Formel steht, ist bereits a. a. O. mitgetheilt worden.

Verhalten des Thiodiphenylamins. — Dem entsprechend, dafs sich das Thiodiphenylamin leicht schon an der Luft etwas

---

*) Die *Schwefelbestimmungen* dieser und vieler der folgenden Verbindungen wurden in der Art ausgeführt, dafs das Thiodiphenylamin in der Porcellanschale in wenig rauchende Salpetersäure langsam eingetragen wurde (wodurch es in Nitroverbindung übergeht), dafs alsdann mit Kalihydrat im Ueberschufs versetzt und in üblicher Weise in einer Silberschale allmählich bis zum Schmelzen erhitzt wurde.

**) Das Vorlegen einer (aus dünnem Silberdraht gewickelten) *Silberspirale* bei den Verbrennungen dieser und ähnlicher Substanzen statt einer Kupferdrahtnetzrolle mufste als nicht genügenden Schutz gegen das Entweichen von Oxyden des Stickstoffs gewährend wieder aufgegeben werden.

oxydirt, wirken die verschiedensten Oxydationsmittel leicht auf dasselbe ein, wobei bald dunkelgrüne, bald rothe oder violette Färbungen auftreten. So z. B. wird die verdünnte alkoholische Lösung an der Luft (resp. beim Aufbewahren) allmählich roth gefärbt, durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt und gefällt unter Bildung eines eisenhaltigen, in Alkohol und Wasser wenig löslichen Niederschlags, welcher nach beiläufigen Versuchen des Herrn Fränkel 7,97 und 7,66 pC. Fe enthält. Ebenso wird sie durch Bromdampf grün gefärbt (und gefällt), während minimale Mengen Bromdampf eine sehr stark verdünnte Lösung gelbroth, nach Wasserzusatz purpurroth färben. Die erwähnte grüne Färbung verschwindet durch Alkali sofort und tritt auch auf Säurezusatz höchstens unvollkommen wieder ein. Mehr Brom erzeugt einen schwarzen Niederschlag. Alkoholische Jodlösung giebt einen dunkeln Niederschlag und aus dem Filtrat fällt Natronlauge eine grün gefärbte Verbindung. Festes Thiodiphenylamin wird durch salpetrige Säure oder die Dämpfe rauchender Salpetersäure intensiv braunroth, durch verdünntere Säure (besonders in Gegenwart von Eisessig) dunkelgrün gefärbt. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Thiodiphenylamin unter Auftreten von SO_2 mit grünbrauner Farbe; die Lösung erscheint in dünnen Schichten (im Ablauf) rosenroth.

Erhitzt man hingegen mit der concentrirten Säure oder auch mit 75 procentiger Säure auf höhere Temperatur (140, 170 bis 200°), so tritt blauviolette Färbung ein, indem unter theilweiser Verkohlung eine eigenthümliche, in schwachsaurer Lösung rothe, in alkalischer dunkelviolette Substanz von Säurecharakter entsteht, von welcher später die Rede sein wird: das Thionol (siehe Abschnitt 8).

Salpetersäure wirkt auf das Thiodiphenylamin energisch nitrirend ein; die entstehenden Nitroproducte, welche weiter unten beschrieben sind, werden durch Reductionsmittel,

z. B. Zinnchlorür, in Leukobase übergeführt, welche auf Zusatz von Eisenchlorid in violetten oder violettrothen Farbstoff verwandelt wird. Hierauf gründet sich die empfindliche *Reaction* zur Erkennung von selbst noch Bruchtheilen eines Milligramms Thiodiphenylamin, welche bereits a. a. O. beschrieben worden ist*). Man kann, wenn man mit nur wenig Tropfen Salpetersäure nitrirt, die ganze Reaction in ein und demselben Reagensglas ausführen. Statt zur reducirten Lösung Eisenchlorid zuzugeben, kann man auch einen Tropfen derselben (zweckmäfsig entzinnt durch Zn) auf Filtrirpapier bringen und dies über eine mit Ammoniak gefüllte Flasche halten; auf dem Papier entsteht alsdann ein violetter Fleck (sehr charakteristisch).

Eine alkoholische nicht gesättigte kalte Lösung des Thiodiphenylamins giebt weiter folgende Reactionen :

Silbernitrat in wässerig-alkoholischer Lösung giebt sofort eine dunkelgrüne Färbung unter Ausscheidung schwarzen Pulvers; die Lösung ist — bei genügendem Zusatz des Reagens — mit Wasser mischbar und färbt Seide bläulich. Der Vorgang ist offenbar ein oxydativer. Die grüne Farbe verschwindet sofort durch Alkali und wird in eine röthliche übergeführt.

Platinchlorid erzeugt einen grünen Niederschlag (offenbar ebenfalls durch Oxydation).

Kupfersulfat bewirkt keine Veränderung, ebensowenig entstehen mit Quecksilberchlorid oder Bleiacetat Fällungen. Beim Erhitzen mit trockenem Quecksilberoxyd entsteht unter Quecksilberbildung eine dunkelrothe Schmelze, welche von heifsem Alkohol ein wenig mit rother Farbe gelöst wird.

Durch den Eintritt des Schwefels in das Diphenylamin sind die basischen Eigenschaften des letzteren aufgehoben

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2898.

worden. Es ist daher in verdünnter Salzsäure unlöslich, und auch seine ätherische Lösung wird durch Chlorwasserstoffgas nicht gefällt (S. 80).

Nascenter Wasserstoff (aus Zn und H_2SO_4) wirkt auf Thiodiphenylamin nicht ein. Bei Destilliren über glühenden Zinkstaub bleibt es, nach Versuchen von Fränkel, theilweise unverändert, theilweise geht es wieder in Diphenylamin über. Auch Chlorzink wirkt in der Hitze (schon bei 200°) entschwefelnd auf Thiodiphenylamin ein, unter Bildung von Schwefelzink, so dafs die mit Alkohol und Salzsäure versetzte Schmelze Schwefelwasserstoff entwickelt. Hierdurch findet die folgende auffallende Beobachtung von Fränkel ihre Erklärung. Da Diphenylamin beim Erhitzen mit Benzoësäure und Chlorzink zu dem neuerdings so interessant gewordenen Phenylacridin führt, so erschien es als nicht unmöglich, bei analoger Behandlung des Thiodiphenylamins ein Thiophenylacridin zu erhalten. Bei geeigneter Verarbeitung der Schmelze resultirte nun thatsächlich in nicht unbeträchtlicher Menge ein Acridin, welches durch prächtige grüne Fluorescenz seiner gelben Lösungen in Säuren ausgezeichnet war und aus Alkohol krystallisirt erhalten werden konnte; dasselbe erwies sich indefs als schwefelfrei und identisch mit dem oben erwähnten Phenylacridin. Die Schmelze enthielt Schwefelzink. Das Acridin ist somit durch Austreibung des Schwefels und Ersatz durch den Benzoësäurerest C_6H_5–C entstanden.

Durch Kaliumpermanganat tritt in der mäfsig erwärmten wässerigen Suspension des Thiodiphenylamins schnell Oxydation ein, welche nach allmählicher Zugabe von 2 Mol. auf 1 Mol. des letzteren und Erhitzen auf dem Wasserbad langsamer wird; aus dem gebildeten Hyperoxyd wird durch kochenden Alkohol eine (vielleicht noch thiodiphenylaminhaltige) rosa gefärbte Verbindung ausgezogen (die alkoholische Lösung war violettroth), welche indefs nicht in krystallisirter Form erhalten

worden ist. Bei Gegenwart von Eisessig (in dem das Thiodiphenylamin gelöst wird und zum Zweck feinerer Vertheilung unter Schütteln mit Wasser ausgefällt wird) dauert die Oxydation durch Permanganat in der Wärme unter Kohlensäureentwicklung noch fort, wenn schon eine mehr als 18 At. Sauerstoff entsprechende Menge eingetragen ist; aber das Filtrat des Mangansuperoxyds enthält alsdann beträchtliche Mengen Schwefelsäure und Ammoniak; es ist daher eine weitgehende Oxydation der Verbindung eingetreten. Beim Zusatz einer Eisessig-Permanganatlösung zu einer Lösung des Thiodiphenylamins in Eisessig treten der Reihe nach die folgenden Färbungen auf: dunkelgrün, grünblau, tintenfarbig, violett, rothbraun bis gelbbraun. Auch hier wurde kein wohl definirtes Oxydationsproduct erhalten.

Es scheint daher nicht möglich zu sein, vom Thiodiphenylamin aus zu einem Sulfon (siehe unten) zu gelangen. Hingegen entsteht aus dem Methylthiodiphenylamin mittelst $KMnO_4$ ein Sulfon (siehe unten).

Das Verhalten des Thiodiphenylamins gegen Halogenalkyle, Essigsäureanhydrid u. s. w., das ich mit H. Sattler untersucht habe *), zeigt, dafs in ihm ein leicht durch Alkohol- u. s. w. -radicale ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden ist. Einige der so entstehenden Verbindungen sind bereits in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft erwähnt worden, so dafs bei ihrer unten folgenden Beschreibung auf das bereits Mitgetheilte Bezug genommen werden kann.

Herr N. Fränkel hat ferner aus dem Thiodiphenylamin durch Einwirkung von Benzoylchlorid *Benzoylthiodiphenylamin*, $(C_6H_5CO)NC_{12}H_8S$, von Chlorkohlensäureäther *Thiodiphenylurethan*, $CO\begin{matrix}NC_{12}H_8S\\OC_2H_5\end{matrix}$, und von Chlorkohlen-

*) Vgl. die vorläufigen Mittheilungen, a. a. O.

oxyd *Thiodiphenylcarbaminchlorid*, $CO\begin{matrix}NC_{12}H_8S\\Cl\end{matrix}$, sowie *Dithiotetraphenylharnstoff*, $CO\begin{matrix}NC_{12}H_8S\\NC_{12}H_8S\end{matrix}$, dargestellt. Ueber diese Verbindungen wird er selbst in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft Mittheilung machen.

2) *Andere Bildungsweisen des Thiodiphenylamins.*

Aufser durch Einwirkung von Schwefel entsteht das Thiodiphenylamin aus dem Diphenylamin auch durch Substanzen oder Gemische, welche den erforderlichen Schwefel in der Hitze zu liefern im Stande sind. So wirkt Chlorschwefel äufserst heftig auf Diphenylamin ein (gemäfsigter eine gesättigte Lösung von Schwefel in Chlorschwefel), wobei das Reactionsproduct beim Destilliren Thiodiphenylamin neben Salzsäure u. s. w. liefert; in ätherischer Lösung entsteht aus den beiden Substanzen eine in Aether unlösliche grüngefärbte Masse, die beim directen Destilliren Thiodiphenylamin giebt, aber nur noch in geringer Menge, wenn sie erst mit Alkohol und Soda digerirt und nachher der Destillation unterworfen wird. Es ist ein Gemisch von salzsaurem Diphenylamin und einem schwefelhaltigen Einwirkungsproduct, das beim Erhitzen mit Alkohol Schwefelwasserstoff liefert.

Weiter entsteht Thiodiphenylamin beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin *) mit getrocknetem thioschwefelsauren Natron; die Salzsäure entweicht dabei theilweise, bevor sie in Wirkung tritt, theilweise giebt sie mit dem thioschwefelsauren Salz in bekannter Weise schweflige Säure und Schwefel, der dann in Reaction treten kann. Die Ausbeute ist gering.

Auch Fünffach-Schwefelantimon giebt beim Erhitzen mit Diphenylamin nicht geringe Mengen Thiodiphenylamin unter

*) Diphenylamin selbst wird von thioschwefelsaurem Natron beim Erhitzen nicht verändert.

Bildung schwarzen Trisulfids; hingegen scheint Zweifach-Schwefelzinn nicht oder kaum einzuwirken, und auch beim Behandeln mit gepulverter Schwefelleber in der Hitze wird Diphenylamin nur in geringem Mafs geschwefelt.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung des Diphenylamins in ziemlich concentrirter Schwefelsäure wurde keine Umwandlung des letzteren in seine Thioverbindung beobachtet.

3) *Methylthiodiphenylamin*, $C_{12}H_8(CH_3)NS$.

Erhitzt man Thiodiphenylamin mit etwas mehr als der für das Verhältnifs gleicher Molecule berechneten Menge Jodmethyl unter Zusatz eines etwa gleich grofsen Gewichts Methylalkohol mehrere Stunden auf 100 bis 110° (z. B. je 15 g mit 5 cbcm CH_3J und 15 cbcm CH_3OH 9 Stunden auf 100°), so enthalten die erkalteten Röhren in der Regel zwei Flüssigkeitsschichten, eine obere helle und eine untere ölige schwach bräunlich gefärbte. Man findet auch wohl die letztere zu einem Magma grofser Krystalle erstarrt. Die Röhren öffnen sich ohne bedeutenderen Druck; ist ihr Inhalt flüssig geblieben, so beginnt er wenige Secunden nach dem Ausgiefsen zu erstarren und es wird dabei gelegentlich so viel Wärme entwickelt, dafs die obere Schicht ins Sieden geräth; beim Erkalten scheiden sich auch aus letzterer Nadeln ab. Man saugt ab, wäscht die durch Jodausscheidung etwas gebräunte Masse mit wenig kaltem Alkohol nach, wodurch sie fast rein weifs wird, und krystallisirt dann einigemal aus heifsem Alkohol um, wenn nöthig unter Anwendung von Thierkohle. Man erhält so gelegentlich fast decimeterlange dünne völlig weifse Prismen oder auch kleinere glasglänzende schwach röthlich gefärbte dünne Prismen, denen die röthliche Farbe auch nach wiederholtem Umkrystallisiren — offenbar in Folge sehr geringfügiger dabei eintretender Oxydation —

hartnäckig anhaftet. In den Mutterlaugen ist etwas unverändertes Thiodiphenylamin vorhanden *). Die Ausbeute ist eine vorzügliche.

Das Methylthiodiphenylamin ist in kaltem Alkohol wenig, in Aether mäfsig, leicht in heifsem Alkohol, nicht in Wasser löslich; in heifsem Eisessig löst es sich leicht, in kaltem wenig, in Benzol wiederum leicht.

Es schmilzt bei 99,3° und destillirt etwa zwischen 360 und 365° ziemlich unzersetzt, jedoch tritt dabei Geruch nach Methylmercaptan und zu Schlufs der Destillation Verkohlung ein.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ähnlich dem Thiodiphenylamin mit dunkler, aber nicht grünbrauner, sondern mehr rein rothbrauner Farbe auf, die in dünnen Schichten im Ablauf rosaroth (schöner roth als bei diesem) erscheint. Dabei tritt schwacher, beim Erwärmen stärkerer Geruch nach schwefliger Säure auf. Erhitzt man die Lösung bis zum Sieden, so wird sie violettbraunschwarz und zeigt braunen Ablauf. Ein Oxydationsproduct, welches dem aus concentrirter Schwefelsäure und Thiodiphenylamin entstehenden Thionol (siehe Abschnitt 8) analog wäre, scheint sich dabei nicht zu zu bilden, ebensowenig, wenn man mit einer etwa 70 procentigen Säure erhitzt (vgl. auch bei Aethylthiodiphenylamin).

Das Verhalten des Methylthiodiphenylamins gegen rauchende Salpetersäure ist weiter unten besprochen.

Versuche, durch weiteres Behandeln des Methylthiodiphenylamins mit Jodmethyl und Methylalkohol zu einem höher methylirten Product zu gelangen, haben ein negatives Resultat ergeben. Noch bei 180° und bei 200° und sechsstündigem Erhitzen blieb das Methylthiodiphenylamin unverändert; steigerte man aber die Temperatur auf 230 bis 240°,

*) Analysen der Verbindungen siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2899. Eine seitdem ausgeführte Schwefelbestimmung ergab 15,16 pC. S (ber. 15,02 pC.).

so trat tiefere Zersetzung ein; ein Jodmethylat oder Sulfinjodid, wie es durch weitere Addition von CH_3J hätte entstehen können, war nicht nachzuweisen.

Bei der Reinigung des rohen Methylthiodiphenylamins durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man neben den langen Prismen des ersteren gelegentlich kleine weifse Täfelchen. Sie wurden mechanisch herausgelesen; ihr Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 99,5 bis 100°. Da bei erneutem Umkrystallisiren diese Formen nicht wieder auftraten, sondern nur die Nadeln des Methylthiodiphenylamins, so stellen sie blofs eine andere Ausbildungsform des letzteren dar. Demgemäfs zeigen sie beim Nitriren und Amidiren, sowie bei Zusatz von $FeCl_3$ zur gebildeten Amidoverbindung dasselbe Verhalten, wie die langen Prismen (siehe unten).

Zur Erkennung des Methylthiodiphenylamins kann folgende *Reaction* dienen: Man nitrirt es durch Eintragen in einige Tropfen rauchender Salpetersäure; durch Wasserzusatz resultirt alsdann eine gelbe Nitroverbindung, welche zum Unterschied von der aus Thiodiphenylamin entstehenden in Natronlauge unlöslich ist. Bei der Reduction giebt sie eine in HCl schwer lösliche, weifse Nadeln bildende Amidoverbindung, deren wässerige Lösung durch etwas $FeCl_3$ intensiv blaugrün gefärbt wird.

Durch etwas Bromdampf wird die alkoholische Lösung des Methylthiodiphenylamins grünlich braun (mit rosa Ablauf) gefärbt, bei successiv weiterer Bromzufuhr hellt sich die Lösung auf und wird hellröthlich, dann entsteht ein grünschwarzer Niederschlag, der später reichlich von helleren (farblosen?) in heifsem Alkohol löslichen glitzernden Nadeln durchsetzt wird (Bromsubstitutionsproduct?). Alkoholische Jodlösung wirkt auf Methylthiodiphenylamin in der Kälte nicht ein.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung des Methylthiodiphenylamins (im Gegensatz zu der des Thiodi-

phenylamins) nur eine bräunlichgelbe Färbung. Silbernitrat wirkt auf die kalte alkoholische Lösung nicht ein, so dafs Spuren beigemengten Thiodiphenylamins durch Eintreten einer schwach bräunlichröthlichen Färbung erkannt werden können. Platinchlorid giebt zunächst eine schön grasgrüne Färbung, bald aber trübt sich die Lösung und es scheidet sich ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes braunes glitzerndes Pulver ab.

Durch Oxydation mit $KMnO_4$ wird das Methylthiodiphenylamin in Methyldiphenylaminsulfon übergeführt (siehe unten).

Einwirkung von Schwefel auf Methyldiphenylamin. — Nach der Gleichung :

$$(C_6H_5)_2N(CH_3) + 2S = C_{12}H_8(CH_3)NS + H_2S$$

hätte man auch vom Methyldiphenylamin aus durch Erhitzen mit Schwefel zur entsprechenden Thioverbindung gelangen sollen. Obschon nun thatsächlich eine Reaction unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung eintritt, ist doch eine Bildung von Methylthiodiphenylamin nicht nachweisbar; die ganze Masse destillirt ohne Verkohlung weit niedriger als 360° (Siedepunkt des letzteren), und die bei fractionirter Destillation erhaltenen zwischen 280 und 330° siedenden beim Erkalten meist partiell erstarrenden Producte enthalten auffallender Weise beträchtliche Mengen Diphenylamin (Schmelzpunkt 53,5°; Schmelzpunkt der Benzoylverbindung $176^1/_2{}^0$).

4) *Methyldiphenylaminsulfon,* $C_{12}H_8(NH_3)N(SO_2)$.

Die Bildung eines Körpers von Sulfoneigenschaften durch Oxydation von Methylthiodiphenylamin ist bereits a. a. O. erwähnt worden.

Kaliumpermanganat wirkt auf Methylthiodiphenylamin in Eisessiglösung sofort ein. Dabei entsteht zunächst die braungrüne Färbung mit rosa Ablauf, wie sie auch concentrirte

Schwefelsäure giebt, alsdann treten andere Farbentöne auf, die Flüssigkeit färbt sich carmin- bis fuchsinroth und setzt, falls sie nicht zu verdünnt ist, beim Stehen Kryställchen ab, welche wohl identisch sind mit der unten zu beschreibenden Verbindung.

Anscheinend glatter und ohne namhafte Bildung gefärbter Producte wirkt das Permanganat in wässeriger Lösung. Es wurden je 6 g Methylthiodiphenylamin fein zerrieben, in je 120 g Wasser suspendirt, zum Sieden erhitzt (wobei ersteres zu aufschwimmenden Oeltröpfchen schmilzt) und dann in die kochende Flüssigkeit nach und nach 8 g Kaliumpermanganat (gleich $^4/_3$ der theoretisch erforderlichen Menge), gelöst in der 30 fachen Menge Wasser, so langsam eingetröpfelt, dafs die Flüssigkeit nie nennenswerth roth erschien.

In 1 bis 2 Stunden ist die ganze Menge des Permanganats verbraucht (es wirkt schliefslich nur noch sehr langsam ein) und an Stelle der Oeltröpfchen schwimmen auf der Flüssigkeit kleine glitzernde Kryställchen. Man läfst erkalten und filtrirt; in der wässerigen Lösung ist etwas Schwefelsäure nachweisbar; das abgeschiedene Hyperoxyd schliefst das gebildete Product ein und wird zur Gewinnung desselben mehrfach mit nicht zu wenig Alkohol (z. B. je $^1/_4$ bis $^1/_2$ l) ausgekocht. Das schwach röthlich gefärbte Filtrat setzt beim Erkalten röthliche dicke derbe Krystalle ab, deren Menge durch Eindampfen der Mutterlaugen noch etwas vermehrt werden kann; aus den letzten Mutterlaugen krystallisirt neben der neuen Substanz etwas unverändertes Methylthiodiphenylamin von etwas dunklerer röthlicher Färbung. Ausbeute mehr als 70 pC. (vgl. a. a. O.).

Wie die a. a. O. schon mitgetheilten Analysen zeigen, ist die neue Verbindung aus dem Methylthiodiphenylamin unter Aufnahme zweier Sauerstoffatome entstanden, ebenso wie Aethylsulfon sich vom Aethylsulfid durch den Mehrgehalt

zweier Sauerstoffatome unterscheidet. In der That besitzt die Verbindung den Charakter eines Sulfons.

Sie krystallisirt aus heifsem Alkohol in kleinen, zu gröfseren Kystallskeletten locker vereinigten farblosen, spiefsig-compacten Krystallen, welche leicht eine ganz schwach röthliche Färbung behalten. Aus Eisessig wird sie in kleinen compacten Prismen von weifser (anfangs grauweifser) Farbe erhalten. In kaltem Alkohol, Eisessig oder Aether ist sie sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei etwa 222°, also 123° höher als das Ausgangsproduct. Sie besitzt weder alkalische noch saure Eigenschaften; durch Zink und Schwefelsäure in heifser alkoholischer Lösung wird kein Methylthiodiphenylamin zurückgebildet. Kochendes concentrirtes Kali oder concentrirte Salzsäure verändern sie nicht; Silbernitrat oder Quecksilberchlorid erzeugen keine Niederschläge. In rauchender Salpetersäure löst sie sich mit gelbrother Farbe; fällt man die (gelbe) Nitroverbindung mit Wasser aus, reducirt sie durch Zinnchlorür und Salzsäure und setzt zur verdünnten Lösung Eisenchlorid, so tritt keine Färbung ein (Unterschied von Thio- und Methylthiodiphenylamin). Dagegen zeigt die Substanz mit concentrirter H_2SO_4 eine hübsche Farbreaction; beim Erhitzen bis zum Sieden entsteht eine zunächst schwarzblaue, dann schön königsblaue Lösung, welche Färbung beim Eingiefsen in Wasser in ein schwaches Violettbraun übergeht.

Wässerige Kaliumpermanganatlösung, mit der pulverisirten Verbindung kurze Zeit aufgekocht, scheint auf letztere nicht (oder nur sehr langsam) weiter einzuwirken.

5) *Aethylthiodiphenylamin*, $C_{12}H_8(C_2H_5)NS$.

Je 10 g Thiodiphenylamin wurden mit 4,3 cbcm Bromäthyl und 10 cbcm absolutem Alkohol 9 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt. Die Röhren öffneten sich ohne Druck, der flüssige Inhalt krystallisirte wie bei der Methylverbindung

gleich nach dem Ausgiefsen. Die erstarrte Masse wurde abgesogen, mit kaltem Alkohol gewaschen, alsdann aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. So resultirten sofort 6 bis 8 cm lange schöne dünne weifse Prismen, welche kaum weiterer Reinigung bedurften. In den Mutterlaugen war etwas unverändertes Thiodiphenylamin vorhanden. Die Analysen sind schon mitgetheilt *).

Das Aethylthiodiphenylamin zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Methylthiodiphenylamin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 102°. In verdünnter alkoholischer Lösung zeigt es folgende Reactionen : Eisenchlorid färbt die Lösung (schwach) gelbbraun. Silbernitrat wirkt in der Kälte nicht ein; ebensowenig Jod. Platinchlorid färbt die Lösung zuerst hellgrün, sehr bald scheidet sich dann ein schwarzgrüner aus mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag ab.

Vom Methylthiodiphenylamin unterscheidet es sich besonders durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Es löst sich darin langsam gleich ersterem mit gelbbraunrother (etwas mehr gelblicher) Farbe und rosa Ablauf; beim Erhitzen auf höhere Temperatur mit Säuren von 75 pC. entsteht aber ein dem Thionol (Abschnitt 8) ähnlicher Körper, während die Methylverbindung einen solchen nicht giebt.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf Aethylthiodiphenylamin energisch nitrirend; bei der Amidirung erhält man eine farblose (nicht wie diejenige aus der Methylverbindung in Salzsäure fast unlösliche) Verbindung, deren Lösung durch Eisenchlorid (wie bei letzterer) blaugrün (bis grün) gefärbt wird.

Wird Thiodiphenylamin mit Bromäthyl und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflufskühler erhitzt, so bleibt es der Hauptsache nach unverändert; neben Aether entstehen nur geringe Mengen von Nadeln des äthylirten Products.

*) a. a. O.

6) *Acetylthiodiphenylamin,* $C_{12}H_8(C_2H_3O)NS$.

15 g Thiodiphenylamin wurden mit 30 cbcm Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Es trat klare Lösung ein und beim Erkalten krystallisirte die weitaus gröfste Menge des gebildeten Products in schön einheitlich aussehenden rein weifsen, dicken Prismen. Dieselben lassen sich durch einmaliges Krystallisiren aus viel heifsem Alkohol leicht völlig rein erhalten. Die Ausbeute ist vortrefflich (Analyse a. a. O.).

Das Acetylthiodiphenylamin ist in kaltem Eisessig und Alkohol sehr wenig, auch in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol, sowie in Aether nur wenig löslich. Aus Alkohol (oder Benzol) krystallisirt es in schönen glasglänzenden dünnen farblosen Prismen. Es schmilzt bei 197 bis 197,5°.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure (langsamer als das Thiodiphenylamin) bei einigem Schütteln oder schwachem Erwärmen mit derselben charakteristischen Färbung wie das letztere selbst (grünbraun mit rothem Ablauf) unter Auftreten des Geruchs nach schwefliger Säure. In der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid keine grüne Färbung, vielmehr wird die Lösung beim Erwärmen dunkelgelbroth; auch Jod oder chromsaures Kali, ebenso Silbernitrat wirken in der Kälte nicht ein. Durch diese Reactionen ist das Acetylthiodiphenylamin von seiner Muttersubstanz scharf unterschieden. Kochen mit alkoholischem Kali verseift es unter Rückbildung von Thiodiphenylamin. Kaliumpermanganat oxydirt die fein zerriebene in siedendem Wasser suspendirte Verbindung nur schwer, aber, soweit Einwirkung erfolgt, offenbar unter tiefgreifender Zersetzung, wie das Auftreten von Essigsäure zeigt; ein dem Methyldiphenylaminsulfon analoges Acetyldiphenylaminsulfon, $C_{12}H_8(C_2H_3O)NSO_2$, aus welchem man dann das eigentliche Diphenylaminsulfon, $(C_{12}H_8NH)SO_2$, zu gewinnen hätte hoffen können, wurde nicht erhalten.

Nitrirt und amidirt man das Acetylthiodiphenylamin in der bei Thiodiphenylamin beschriebenen Weise und setzt dann Eisenchlorid zu, so entsteht wie bei diesem eine intensiv violettblaue Färbung (vgl. Abschnitt 3).

Acetyldiphenylamin und Schwefel. — Es ist auch versucht worden, das Acetylthiodiphenylamin durch Erhitzen von Acetyldiphenylamin mit Schwefel darzustellen nach der Gleichung :

$$(C_6H_5)_2N(C_2H_3O) + 2S = C_{12}H_8(C_2H_3O)NS + H_2S.$$

In der That wirkt Schwefel auf Acetyldiphenylamin *) beim Erhitzen unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung ein und beim Destilliren des Products erhält man (bei theilweiser Verkohlung des Retorteninhalts) ein partiell erstarrendes Destillat. Der feste Bestandtheil desselben zeigte beim Nitriren, Amidiren und Oxydiren die oben beschriebene empfindliche Violettfärbung in charakteristischer Weise, und das so gewonnene Violett ist identisch mit dem aus der Acetylthioverbindung erhaltenen (siehe Abschnitt 3). Indefs ist die Substanz in Alkohol sehr leicht löslich und daher kein Acetylthiodiphenylamin, vielmehr ist offenbar unter Abspaltung der Acetylgruppe Thiodiphenylamin selbst gebildet worden; demgemäfs wurde ihre alkoholische Lösung durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

7) *Constitution des Thiodiphenylamins.*

Werden im Diphenylamin zwei Wasserstoffatome durch ein Schwefelatom ersetzt, so sind für die Constitution der

*) Das Acetyldiphenylamin zeigt in ausgezeichneter Weise nach Eindampfen der ätherischen Lösung die Erscheinung des *Freiwerdens von Wärme* beim Krystallisiren, welche bewirkt, dafs die übersättigte ätherische Lösung während des Erstarrens ins Sieden geräth und durch die eintretende Dampfentwicklung die Masse umhergeschleudert wird.

gebildeten Verbindung (wenn man von dem analogielosen und unwahrscheinlichen Fall absieht, dafs zwei Wasserstoffatome *eines* Benzolkerns gegen Schwefel ausgetauscht werden) im Wesentlichen nur folgende zwei Formeln in Betracht zu ziehen :

I. $NH\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}S$; II. $N\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_5\end{matrix}S$ *).

Nach der ersten dieser Formeln wäre der Schwefel an die beiden Benzolreste gebunden, wie im Phenylsulfid; nach der zweiten aber nur an einen Benzolrest, aufserdem an das Stickstoffatom. Die letztere Auffassung ist schon darum unwahrscheinlich, weil eine so constituirte Verbindung durch Reduction in eine Substanz C_6H_5–NH–C_6H_4–SH sollte übergehen können, während doch Thiodiphenylamin durch reducirende Mittel nicht verändert wird. Sie steht aufserdem im Widerspruch mit der constatirten leichten Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatoms im Thiodiphenylamin durch Alkohol- wie durch Säureradicale. Die Formel (I) stimmt hingegen aufs befriedigendste zu allen beobachteten Thatsachen; das gegen Methyl, Aethyl, Acetyl, gegen die Gruppe $CO_2 . C_2H_5$ u. s. w. ersetzbare Wasserstoffatom ist dasjenige, welches mit Stickstoff verbunden und schon vom Diphenylamin her vorhanden ist. Der Schwefel ist nach dieser Formel in sulfidartiger Bindung, indem er die schon durch die Imidgruppe verbundenen Ben-

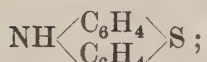
*) Die anfangs auch noch als möglich in Betracht gezogene Formel :

$$NH\begin{matrix}C_6H_4\text{-}SH\\C_6H_5\end{matrix} = C_{12}H_{11}NS$$

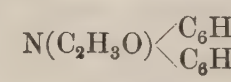
würde zwei Wasserstoffatome mehr als die obigen beiden verlangen; sie widerlegt sich sowohl durch die gut zur Formel $C_{12}H_9NS$ stimmenden Analysen des Thiodiphenylamins, als auch durch den Umstand, dafs letzteres keinen Sulfhydratcharakter besitzt, was zur Genüge aus seinem (beschriebenen) Verhalten gegen Metallsalze hervorgeht. Auch sollte sonst bei der Oxydation unter Aufnahme von 3 (nicht 2) Atomen Sauerstoff eine Sulfosäure (statt eines Sulfons) aus dem Methylthiodiphenylamin entstanden sein.

zolkerne nochmals mit einander verknüpft. Die aus dieser Auffassung ableitbare Forderung, dafs man im Stande sein müsse, ein solches Sulfid zu einem Sulfon zu oxydiren, hat sich beim Methylthiodiphenylamin durch Ueberführung in das Methyldiphenylaminsulfon realisiren lassen.

Man gelangt so zu den folgenden Constitutionsformeln :

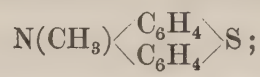


Thiodiphenylamin

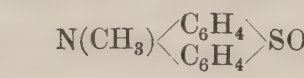


Acetylthiodiphenylamin

Thiodiphenylurethan



Methylthiophenylamin



Methyldiphenylaminsulfon

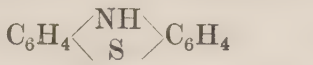
Dafs das Thiodiphenylamin selbst nicht in ein Sulfon übergeführt werden konnte, erklärt sich aus der leichten Angreifbarkeit der NH-Gruppe, welche schon beim Diphenylamin auffällt; dieselbe wird durch die Oxydation früher als der Schwefel angegriffen, wohingegen, wenn die Imidgruppe durch den Eintritt des Methyls gewissermafsen geschützt ist, die Oxydation in der gewünschten Richtung erfolgen kann. Dafs die Acetylverbindung nicht analog der Methylverbindung zu einem Sulfon oxydirbar ist, wird seinen Grund darin haben, dafs sie in der siedenden Lösung im Gegensatz zu Methylthiodiphenylamin fest bleibt, und dafs die Oxydation von der Abspaltung der Acetylgruppe begleitet ist und sich dann auf das leicht veränderliche Thiodiphenylamin wirft.

Dafs endlich das Methylthiodiphenylamin bei weiterer Behandlung mit Jodmethyl mit letzterem nicht erneut in Reaction tritt, da doch die Sulfide der Fettreihe in Jodmethylate übergeführt werden können, erscheint nicht auffallend, wenn man sich erinnert, dafs auch das Phenylsulfid mit Jodmethyl nicht zu einem Sulfinjodid sich vereinigt.

Die Theorie läfst voraussehen, dafs wenn die obigen Sulfide, wenigstens das Methylthiodiphenylamin, zu Sulfonen oxydirbar sind, unter anderen Umständen auch eine Oxydation

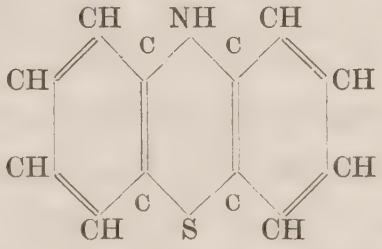
zu Sulfoxyden eintreten kann — ähnlich wie das Aethylsulfid $(C_2H_5)_2S$ durch rauchende Salpetersäure in Aethylsulfon $(C_2H_5)_2SO_2$, durch verdünntere Säure in Aethylsulfoxyd $(C_2H_5)_2SO$ umgewandelt werden kann. In der That ist durch Salpetersäure eine derartige Oxydation zu Sulfoxyden leicht ausführbar; nur ist sie stets von einer Nitrirung begleitet.

Was die *Stellung* der *Imidgruppe* zum *Schwefelatom* in den beiden Benzolkernen des Thiodiphenylamins :



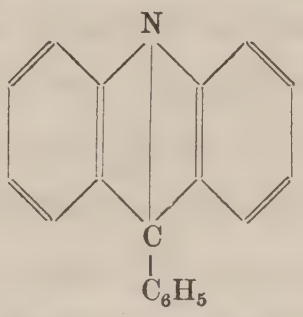
betrifft, so ergiebt sich aus der Ueberführbarkeit des letzteren in die später zu besprechenden Farbstoffe, bei welchen Amidogruppen u. s. w. die Parastellung zum Imid einnehmen, dafs letzteres in beiden Kernen zum Schwefel nicht in Parastellung stehen kann. Es bleibt beiderseits also nur die Meta- oder Orthostellung möglich.

Ich möchte vorläufig annehmen, dafs die letztere, die *Orthostellung,* der Wirklichkeit entspricht. Es würde alsdann das Thiodiphenylamin mit der Formel :



in eine gewisse Analogie zum Anthracen und Acridin resp. deren Hydroverbindungen treten, und die NH-Gruppe und das Schwefelatom würden mit je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen der beiden Benzolkerne einen dritten sechsgliedrigen Ring constituiren. Diese Annahme ist jedenfalls eine wahrscheinlichere als die einer Metastellung, welche die eines achtgliedrigen Rings als Consequenz nach sich ziehen müfste, und wird auch durch die unten dargelegte Theorie der Methylenblaubildung unterstützt.

Auch die Thatsache, dafs beim Erhitzen des Thiodiphenylamins mit Benzoësäure und Chlorzink der Schwefel eliminirt wird und Phenylacridin entsteht, in welchem ja Stickstoff und der Benzoësäurerest in Orthostellung zu einander stehen:



kann wohl zur Stütze der oben entwickelten Ansicht dienen, da ein in Orthostellung zum Stickstoff befindliches Schwefelatom weichen mufs, wenn die Gruppe C_6H_5–C in Orthostellung treten soll.

Zweiter Abschnitt: **Ueber Monamidothiodiphenylamin und den zugehörigen Farbstoff, das Imidothiodiphenylimid** *).

1) *Mononitrodiphenylaminsulfoxyd*, $NH\langle^{C_6H_4}_{C_6H_3(NO_2)}\rangle SO$.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Thiodiphenylamin ist bereits kurz in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 611 ff. besprochen worden. Durch concentrirte oder rauchende Säure entstehen zwei isomere Dinitro-, durch verdünntere Säure neben diesen eine Mononitroverbindung. Letztere hat trotz vielfacher Bemühungen weder ausschliefslich erhalten noch von der Dinitroverbindung getrennt werden können. Die durch Reduction entstehenden Amidoverbindungen lassen sich hingegen wie folgt trennen.

---

*) Bearbeitet mit Hrn. N. Fränkel. Wegen der Nomenclatur vgl. man Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2859.

2) *Amidothiodiphenylamin aus Thiodiphenylamin.*

Je 20 g Thiodiphenylamin werden in fein pulverisirter Form in einer Reibschale allmählich unter stetem Rühren mit einem Gemisch von 80 cbcm Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 80 cbcm Wasser übergossen und die Mischung mäfsig gekühlt, sobald sich salpetrige Säure unter Aufschäumen zu entwickeln beginnt. Es wird nach vollendeter Reaction der Rest der Nitroverbindungen durch Wasser ausgefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit 50 cbcm 30 procentiger Zinnchlorürlösung, 150 cbcm concentrirter Salzsäure, etwa 100 cbcm Wasser und 60 g metallischen Zinns auf dem Wasserbad, später auf dem Drahtnetz erhitzt. Wenn alle Nitroverbindung reducirt ist, wird ohne Rücksicht auf gebildetes ungelöstes Salz der Amidoverbindungen das Zinn durch 50 g Zink ausgefällt und nach dem Erkalten filtrirt. Das schwach grünbraune Filtrat enthält fast ausschliefslich Diamidoverbindung. Der Rückstand wird durch (wenn nöthig mehrfaches) Digeriren mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht, diese durch Zusatz einiger Tropfen Zinnchlorür und Einwerfen einiger Zinkstückchen entfärbt, filtrirt und, vor Luft geschützt, in möglichst bis zum Hals gefüllten Kolben zur Krystallisation hingestellt. Es scheidet sich eine weifse oder nur schwach grau gefärbte, krümelige, aus kleinen Krystallblättchen bestehende Masse, unter Umständen vermischt mit schönen, sehr feinen langen Nadeln ab. Man saugt ab, löst in nicht zu viel heifsem Wasser und setzt so lange concentrirte Salzsäure und Chlorzink hinzu, als die Verbindung in der Hitze noch gelöst bleibt, worauf sie beim Erkalten auskrystallisirt. Diese Operation wird erforderlichenfalls mehrfach wiederholt. Man erhält so auch wohl direct eine schöne Krystallisation von weifsen atlasglänzenden Blättchen. Von der Reinheit des erhaltenen Salzes überzeugt man sich durch Lösen einer Probe in mit wenig Salzsäure

versetztem Wasser, Oxydation mit Eisenchlorid und Prüfung, ob noch Thionin beigemischt ist; die gewünschte Verbindung giebt eine weit mehr rothe Färbung als dieses, welches letztere zudem selbst in geringen Mengen noch durch Aufgiefsen einiger Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier an den entstehenden blauvioletten Kränzen erkannt wird. Die Lösung des aus der Monamidoverbindung entstehenden Farbstoffs verbreitet sich gleichmäfsig auf dem Papier.

Das so erhaltene Chlorzinkdoppelsalz des Amidothiodiphenylamins wurde durch überschüssige Natronlauge zersetzt, wobei zur Vermeidung von Oxydation etwas alkalische Lösung unterschwefligsauren (hydroschwefligsauren) Natrons, $Na_2S_2O_3$, zugegeben wurde, die freie Base in Aether aufgenommen (die Lösung ist farblos, oxydirt sich aber schnell an der Luft; eine etwas oxydirte Lösung kann man durch Schütteln mit alkalischer Hyposulfitlösung wieder theilweise entfärben), und zu der ätherischen Lösung alsdann so lange tropfenweise stark rauchende Salzsäure gegeben, als noch ein Niederschlag entsteht.

Man erhält so das *salzsaure Amidothiodiphenylamin*, $C_{12}H_8(NH_2)NS$, HCl, in ursprünglich weifsen, gewöhnlich schwach grau gefärbten fettglänzenden Krystallblättchen, die nach dem Trocknen im Exsiccator zur Analyse ohne Weiteres verwendet wurden.

0,2340 g gaben 0,1012 Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2S$, HCl	Gefunden
Cl	14,17	14,21.

Das Salz ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, besonders bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, in kaltem weniger, aber immerhin nicht schwer löslich. Durch concentrirte Salzsäure wird es aus der Lösung gefällt. Es kann in farblosen Krystallen (langen Nadeln) erhalten werden, wenn man es in wenig Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure löst, mit Zinkstaub kurze Zeit erwärmt, bis die Lösung hell

geworden und filtrirt. Enthält die Lösung zu viel Zink, so entsteht indefs statt des salzsauren Salzes das in rundlichen Aggregaten oder atlasglänzenden Blättchen krystallisirende Chlorzinkdoppelsalz. Seine wässerige Lösung färbt sich durch Eisenchlorid intensiv violettroth.

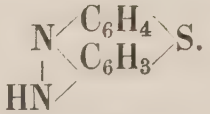
Monamidothiodiphenylamin, $C_{12}H_8(NH_2)NS$. — Die freie Base wird aus der wässerigen Lösung des Salzes durch Alkali oder Ammoniak in krystallinischer Form abgeschieden, wobei man Luftzutritt möglichst vermeiden mufs. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in atlasglänzenden weifsen, gewöhnlich schwach grau gefärbten Blättchen. Aus Alkohol, dem man einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt hat, krystallisirt es in gröfseren perlmutterglänzenden, farblosen oder schwach gelblichen Blättern oder auch wohl Nadeln. Es wird ebenfalls leicht aus dem Imidothiodiphenylimid durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelammonium erhalten.

An der Luft färbt es sich, wenn feucht, leicht grau, besitzt aber in trockener Form gröfsere Beständigkeit; es ist vergleichslos beständiger als die Diamidoverbindungen des Thiodiphenylamins. Beim Erhitzen beginnt es von 80° an sich langsam dunkel zu färben; es siedet wenigstens theilweise unzersetzt.

0,1490 g bei 50° getrocknet, ergaben im geschlossenen Rohr 0,3680 CO_2 und 0,0678 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2S$	Gefunden
C	67,28	67,35
H	4,67	5,05.

3) *Imidothiodiphenylimid,*



Salzsaures Imidothiodiphenylimid-Chlorzink, $(C_{12}H_8N_2S, HCl)_2 + ZnCl_2$. — Dafs das Amidothiodiphenylamin in salz-

saurer Lösung durch Eisenchlorid zu einem violettrothen Farbstoff oxydirt wird, ist oben schon besprochen worden. Derselbe wird durch Chlorzink und Kochsalz aus seiner Lösung niedergeschlagen, ist aber in Wasser weit leichter löslich als das Thionin. Der durch concentrirte Kochsalzlösung etwas gewaschene Niederschlag wird in heifsem Wasser gelöst, und der Lösung in der Hitze etwas Salzsäure und so lange concentrirte Chlorzinklösung zugefügt, bis eine Probe beim Erkalten reichliche Krystallisation giebt.

Man erhält alsdann beim Erkalten das Salz in schönen, z. B. bis zu $^1/_2$ cm langen, schwarz-braun-violetten Nadeln, welche in Wasser und auch in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Sie zeigen vollständig die gleichen Reactionen wie das sogleich zu beschreibende salzsaure Salz.

Die Analyse des bei 80° getrockneten Products gab :

0,1598 g Substanz gaben 0,1109 Silber (die Analyse wurde nach Carius ausgeführt, das erhaltene von organischer Substanz nicht freie Chlorsilber im Wasserstoffstrom reducirt).

	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2S, HCl)_2, ZnCl_2$	Gefunden
Cl	22,44	22,80.

Imidothiodiphenylimid. — Zur Darstellung der freien Farbbase erhitzt man das Chlorzinkdoppelsalz mit zur Lösung eben hinreichender Menge Alkohol *) zum Sieden, setzt Alkali in nicht zu grofsem Ueberschufs zu, filtrirt erforderlichenfalls und setzt zur Lösung so viel Wasser, dafs beim Erkalten die erhaltene Farbbase auskrystallisirt, oder fällt letztere direct durch genügenden Wasserzusatz aus. Die ganze Operation mufs ziemlich schnell vorgenommen werden, auch das Erkalten der Mischung zweckmäfsig durch Einstellung in kaltes Wasser etwas beschleunigt werden, da sich gezeigt hat, dafs sonst leicht Zersetzung unter Bildung dunkel gefärbter Producte eintritt.

*) Nicht zu viel, da sonst die Base nachher sich nicht ausscheidet.

Das Imidothiodiphenylimid wird so in kleinen rothbraunen Nadeln erhalten oder als krystallinisches ziegelrothes Pulver, das beim Reiben grünlichen Metallglanz annimmt und sich in Säuren wieder mit violettbraunrother Farbe löst. Die alkoholische Lösung ist gelbroth bis braunroth gefärbt, ebenso die ätherische. Es ist in heifsem Alkohol ziemlich leicht, weniger in Aether löslich, aber beträchtlich leichter als Thionin. In alkoholischer Lösung wird es durch Schwefelammonium leicht zur Leukobase reducirt. Ein genauer Schmelzpunkt liefs sich nicht beobachten, da oberhalb 130° die Substanz schwarz und undurchsichtig wurde.

0,1873 g bei 70° getrocknet gaben 20 cbcm Stickstoff bei 12° und 755,5 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
N	13,08	12,86.

Das salzsaure Imidothiodiphenylimid kann durch Auflösen der Base in wenig Salzsäure und Eindunsten der Lösung erhalten werden; bequemer verfährt man folgendermafsen: Man verreibt die Farbbase mit etwas Alkohol, giebt dann eine reichliche Menge trockenen Aethers hinzu, so dafs sie (wenigstens zum gröfsten Theil) in Lösung geht und fällt die Lösung durch Zugabe von etwas mit Chlorwasserstoff gesättigtem Aether. Es fällt alsdann ein in Aether unlöslicher brauner Niederschlag. Nach dem Trocknen bei 50° zeigte derselbe folgende Zusammensetzung:

0,2086 g gaben 0,0875 Silber (nach besprochener Methode).

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2S$, $HCl + {}^1/_2 H_2O$	Gefunden
Cl	13,78	13,79.

Das salzsaure Imidothiodiphenylimid ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die Lösung wie die des Chlorzinkdoppelsalzes färbt Seide grauviolettroth, fast neutralfarben. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgrüner, in dünnen Schichten gelbgrüner, beim Verdünnen wieder violettroth werdender Farbe. In concentrirter Salzsäure ist

es mit dunkelgrüner Farbe (Ablauf gelbgrün) löslich. Eine mäfsig verdünnte, wässerige Lösung wird von Jodkaliumlösung nicht gefällt, leicht und fast quantitativ hingegen durch Chlorzink (siehe oben). Kochsalz allein salzt nur in geringem Mafse aus. Die Lösung giebt, wie erwähnt, auf Papier keine Kränze, sondern breitet sich gleichmäfsig aus.

4) *Amidothiodiphenylamin und Imidothiodiphenylimid aus Amidodiphenylamin* *).

Das Amidodiphenylamin der Parareihe wurde dargestellt durch Reduction des Orange IV, $NaSO_3-C_6H_4-N=N-C_6H_4-NH-C_6H_5$, mit Schwefelammonium. Durch schliefsliche Destillation im Wasserstoffstrom wurde es sehr schön rein erhalten.

Es wurde mit der berechneten Menge Schwefel (7 g auf 20 g Base) bis zur mäfsigen Schwefelwasserstoffentwicklung (auf circa 200°) erhitzt; als die Gasentwicklung fast völlig aufgehört hatte, wurde die Schmelze ähnlich wie bei der Darstellung des Thiodiphenylamins der Destillation unterworfen, wobei gleichfalls ein Theil der Masse verkohlte. Das Destillat besteht wesentlich aus einem Gemisch von Amidodiphenylamin mit vorwiegend Amidothiodiphenylamin neben Spuren Phenylsulfhydrat. Man zieht mit wenig Salzsäure aus und kann die gebildeten salzsauren Salze wenigstens theilweise durch Krystallisation von einander trennen; das der Thioverbindung ist schwerer löslich, wie das der ursprünglichen Base, und krystallisirt zunächst in derben Warzen oder rundlichen Krystallen; später folgt das letztere Salz, welches in verfilzten Nadeln krystallisirt. Da die eintretende Oxydation eine weitere Reinigung durch öfteres Umkrystallisiren erschwerte, so wurde das erhaltene rohe grauroth gefärbte Product direct

*) Nach mit Hrn. A. Simon ausgeführten Versuchen.

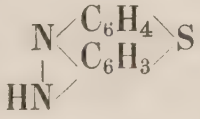
analysirt; es wurde dabei aber 1 pC. Chlor weniger erhalten, als der Formel $C_{12}H_{10}N_2S$, HCl entspricht.

Dafs wirklich salzsaures Amidothiodiphenylamin vorlag, ergab sich mit Sicherheit durch die Reactionen des Salzes.

Zur Trennung der beiden Basen wurde die Hauptmenge der erhaltenen Schmelze (ohne zu destilliren) direct pulverisirt und das graugelbe Pulver wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die noch weiter mit Wasser verdünnte Lösung wurde alsdann mit Eisenchlorid oxydirt. Aus dem Amidodiphenylamin entstand so ein Oxydationsproduct, das sich nach einiger Zeit fast völlig als grünblaugrauer Niederschlag abschied (die geeigneten Concentrationsverhältnisse ergaben sich aus Parallelversuchen mit dieser Base), während das durch Oxydation gebildete salzsaure Imidothiodiphenylimid in der nun braun violettroth gewordenen Lösung verbleibt und durch Kochsalz und Chlorzink ausgeschieden wird. Aus dem Chlorzinksalz kann man dann in der oben beschriebenen Weise das Amidothiodiphenylamin u. s. w. darstellen.

5) *Die Constitution des Imidothiodiphenylimids*

ist im Vorhergehenden bereits durch die Formel :



ausgedrückt worden. Es gründet sich diese Formel auf die Analogie dieses Farbstoffs mit den weiter unten besprochenen Farbstoffen der Methylenblaureihe, bei welchen wiederholt durch die directe Titrirung der Beweis geführt worden ist, dafs die Farbbasen zwei Atome Wasserstoff weniger enthalten als die Leukoverbindungen, und dafs der Wasserstoff der Imidgruppe des Thiodiphenylamins zur Farbbildung erforderlich ist. Dafs die beiden Stickstoffatome in Parastellung sich befinden, folgt aus der unter 4) besprochenen Bildungsweise des Imidothiodiphenylimids.

Dritter Abschnitt: Das Lauth'sche Violett oder Thionin.

Der vorliegende Abschnitt zerfällt im Wesentlichen in zwei Theile.

Zunächst war es erforderlich, das aus p-Phenylendiamin darstellbare Lauth'sche Violett etwas genauer, als dies auf Grund der spärlichen seitherigen Angaben möglich, zu charakterisiren. Dies ist im ersten Theil geschehen. Der zweite Theil enthält alsdann die Besprechung der Ueberführbarkeit des Thiodiphenylamins durch sein Dinitrosulfoxyd in Thionin, und den Nachweis der Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Farbstoffe; einige weitere Bildungsweisen des Thionins sind am Schlufs hinzugefügt.

1) *Thionin aus p-Phenylendiamin.*

Das Lauth'sche Violett hat seinen Namen von seinem Entdecker Ch. Lauth erhalten. Derselbe beobachtete *), dafs beim Erhitzen von p-Phenylendiamin mit Schwefel auf 150 bis 180°, Ausziehen des erhaltenen Products mit verdünnter Salzsäure und Oxydation der Lösung, welche ein „Thiophenylendiamin" enthalte, mit Eisenchlorid ein violettblauer Farbstoff entsteht. Derselbe Farbstoff wird nach seiner Angabe auch gebildet, wenn man in die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung von p-Phenylendiamin Schwefelwasserstoff einleitet und dann Eisenchlorid allmählich zugiebt. Ch. Lauth hat den Farbstoff in langen Büscheln oder seidenhaarartig verschlungenen Fasern krystallisirt erhalten und einige

*) Compt. rend. **82**, 1441; Bull. soc. chim. **25**, 422; auszüglich Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1035; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1876, 1185; Dingl. pol. J. **230**, 436; Wagner's Jahresbericht 1878, 1055.

charakteristische Eigenschaften angegeben, ohne seine Zusammensetzung zu untersuchen.

Das Thionin ist einige Jahre später von Koch*) auf dem letztbeschriebenen Wege dargestellt und näher untersucht worden. Koch stellte sowohl die freie Farbstoffbase als auch eine Reihe von Salzen und Doppelsalzen derselben dar und analysirte die meisten derselben. Er zog aus den Analysen den Schlufs, dafs die Base die Formel $C_{24}H_{20}N_6S_2$ besitze und zweiwerthig sei, also ihr salzsaures Salz nach der Formel $C_{24}H_{20}N_6S_2$, $2HCl$ zusammengesetzt sei. Demnach drückte er die Bildung der Farbbase durch folgende Gleichung aus :

$$4\,C_6H_8N_2 + 2\,H_2S + 5\,O = C_{24}H_{20}N_6S_2 + 2\,NH_3 + 5\,H_2O.$$

In Koch's Dissertation finden sich speciellere Betrachtungen über diese Formel und die vermuthliche Constitution des Körpers niedergelegt. Aufser der obigen findet sich auch schon die nach ihm weniger wahrscheinliche Formel $C_{12}H_9N_3S$ in Betracht gezogen.

Schon in der Einleitung wurden die Gründe dargelegt, welche zu einer erneuten Untersuchung des Thionins geführt haben. Der in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft bereits kurz geführte Nachweis, dafs es sich vom Thiodiphenylamin ableitet, so dafs das Leukothionin (Lauth'sches Weifs) Diamidothiodiphenylamin, $NH\langle^{C_6H_3(NH_2)}_{C_6H_3(NH_2)}\rangle S$ oder $C_{12}H_{11}N_3S$, ist, und der unten gelieferte Beweis, dafs die Farbbase zwei Wasserstoffatome weniger enthält als dieses, führt für letztere zur Formel $C_{12}H_9N_3S$, welche nur in ihrem Wasserstoffgehalt von der halbirten Formel $C_{24}H_{20}N_6S_2$ abweicht. Die genaue Anzahl der Wasserstoffatome läfst sich auf Grund dieser Syn-

*) Ad. Koch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2069; Inauguraldissertation, Berlin 1880.

these mit gröfserer Bestimmtheit als durch die Analysen feststellen; aber selbst die von Koch mitgetheilten Resultate der letzteren stimmen bis auf den Wasserstoff, den man ja bei so complicirten Verbindungen leicht zu hoch findet, sehr befriedigend zu der einfacheren Formel, wie die a. a. O. **17**, 615 ff. gegebene Zusammenstellung zeigt.

Es ist demnach die Bildung des Violett durch die folgende Gleichung auszudrücken :

$$2\,C_6H_8N_2 + H_2S + 3\,O = C_{12}H_9N_3S + 3\,H_2O + NH_3,$$

und die von Koch analysirten Salze erhalten folgende Formeln :

Salzsaures Salz	$C_{12}H_9N_3S$, HCl + $2\,H_2O$
Schwefelsaures Salz	$(C_{12}H_9N_3S)_2$, H_2SO_4 H_2O
Nitrat	$C_{12}H_9N_3S$, HNO_3 + $2\,H_2O$
Oxalat	$(C_{12}H_9N_3S)_2$, $C_2O_4H_2$ + $2\,H_2O$
Chlorzinkverbindung	$2(C_{12}H_9N_3S, HCl) + ZnCl_2 + H_2O$
Quecksilberchloridverbindung	$2(C_{12}H_9N_3S, HCl) + HgCl_2$.

Das salzsaure Thionin ist selbst in heifsem Wasser nur mäfsig, in kaltem Wasser ziemlich schwer, mit intensiv violetter Farbe löslich, welche im durchfallenden Licht mehr dunkelviolettroth, im auffallenden Licht und in verdünnten Lösungen mehr violettblau erscheint. Es krystallisirt aus sehr schwach saurer Lösung in schönen kleinen cantharidengrünen glänzenden Nadeln oder dünnen Prismen. Das Salz kann aus der wässerigen Lösung durch vorsichtigen Zusatz concentrirter Salzsäure fast vollständig in Form kleiner voluminöser Nädelchen ausgefällt werden, so dafs die Lösung fast dickbreiig wird und die Lauge kaum noch gefärbt erscheint. Setzt man dann aber mehr concentrirte Salzsäure zu, so geht es mit schöner dunkler reinblauer Farbe wieder in Lösung, welche Farbe auch durch einen beträchtlichen Ueberschufs freier Säure nicht mehr verändert wird. — Auch durch etwas verdünnte Schwefelsäure wird der Farbstoff (als Sulfat) aus der Lösung des neutralen salsauren Salzes fast völlig in kleinen Nädelchen abgeschieden.

*Absorptionsspectrum des salzsauren Thionins**). — In dicker Schicht ist der ganze mittlere Theil des Spectrums bis rechts von C ausgelöscht; beim Verdünnen werden die Strahlen von E bis G sichtbar, später beschränkt sich die Absorption auf zwei Streifen rechts und links von D (etwa bei $\lambda = 605$ und 565). — Das freie Thionin, in Alkohol gelöst, zeigt ähnliche Verhältnisse wie das salzsaure Salz, jedoch keine Differenzirung zweier Streifen; an ihrer Stelle zeigen dünne Lösungen einen Streifen links von D. Vgl. die Tafel und Abschnitt 10, sowie die Angaben von Stebbins, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, Ref.

Jodwasserstoffsaures Thionin. — Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch Jodkalium gefällt und bei genügendem Zusatz des letzteren wird das gebildete jodwasserstoffsaure Thionin völlig ausgesalzen; es erscheint unter dem Mikroskop — auch nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser — meist als unkrystallinisches flockiges violettes Gerinnsel, kann aber auch in kleinen feinen Nädelchen erhalten werden. Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, auch in heifsem Wasser ziemlich schwer; die Lösung erstarrt beim Erkalten fast gallertartig; das ausgeschiedene Salz zeigt schon in der Flüssigkeit broncegrünen Metallglanz.

Auch durch Chlorzink wird Lauth'sches Violett aus seiner wässerigen resp. salzsauren Lösung ausgesalzen.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Violett wie die Base und ihre anderen Salze mit schön *grüner* Farbe, welche beim Verdünnen zunächst in ein reines Blau und bei weiterem Wasserzusatz alsdann in die Farbe der wässerigen Lösung des Violett übergeht. Es ist dieses Verhalten sehr ähnlich dem des Saffranins, und ist, wie bei diesem schon von Nietzki

---

*) Bezüglich der Concentration der Lösungen und vergleichender Bemerkungen über die diversen Farbstoffspectra siehe Abschnitt 10.

vermuthet wurde, wohl auf die Existenz verschiedener Reihen von Salzen, deren jede durch eine bestimmte Färbung charakterisirt ist, zurückzuführen. Aehnlich dem Methylenblau und den meisten anderen Körpern der Reihe bildet das Lauthsche Violett mit *Fliefspapier* eine Art von Verbindung; giebt man einige Tropfen seiner Lösung auf Fliefspapier, so entsteht ein ziemlich scharf begrenzter violetter *Kranz*, um welchen herum das Papier zwar auch befeuchtet, aber nicht gefärbt ist.

Das *Thionin*, $C_{12}H_9N_3S$, wird, wie schon von Koch mitgetheilt wurde, durch Fällen seiner Salze mit Natronlauge oder Ammoniak als schwarzes krystallinisches Pulver erhalten und scheidet sich aus verdünnten heifsen, mit Alkali versetzten Lösungen in Form kleiner schwach grün schimmernder Nädelchen ab. Es ist in heifsem Wasser nicht ganz, in kaltem fast unlöslich, und in Alkohol leichter, immerhin aber ziemlich schwer löslich. Die alkoholische Lösung ist violett bis violettroth, in verdünntem Zustand violettblau (weit röther als die wässerige Lösung des salzsauren Salzes) gefärbt und zeigt ziemlich starke rothbraune Fluorescenz; ihre Farbe verändert sich beim Erhitzen ins Rothe, stellt sich aber beim Erkalten wieder her. — In Aether endlich ist die Farbbase auch etwas löslich, so dafs sie aus wässeriger Lösung durch Aether mit gelbrother Farbe völlig ausgeschüttelt wird. In Benzol löst sie sich kalt sehr wenig mit violetter, heifs etwas mehr mit gelbbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Benzol wieder blauviolett wird; durch Wasser wird die Base der Lösung theilweise entzogen, mit violettblauer Farbe. In Ligroïn ist sie in der Kälte fast unlöslich, auch in der Hitze sehr wenig mit gelblicher Farbe löslich, hingegen löst sie sich nicht unbedeutend in Chloroform kalt mit violetter, heifs stärker mit rothbrauner, beim Verdünnen wieder violett werdender Farbe.

Leukothionin oder Lauth'sches Weifs, $C_{12}H_{11}N_3S$. — Erhitzt man das salzsaure Thionin mit dem 50- bis 100 fachen Gewicht Alkohol zum Sieden und trägt die Lösung in ein warmes Gemisch von wenig aber überschüssigem Ammoniak und Schwefelammonium ein, so wird sie sofort fast völlig entfärbt (hellgelb) und aus dem alkoholischen Filtrat scheidet sich nach Zusatz eines gleich grofsen Volums heifsen Wassers beim Erkalten das Leukothionin in schönen farblosen oder schwach gelb gefärbten Blättchen ab, die sich, mit der Mutterlauge in ein Glasrohr eingeschmolzen, unverändert aufbewahren lassen. Sucht man aber die Leukobase abzufiltriren und zu trocknen, so kann man, auch wenn man unter Anwendung von Kohlensäure arbeitet, eine partielle, zum wenigsten oberflächliche Oxydation der ungemein energisch Sauerstoff fixirenden Base kaum vermeiden. Es ist daher das Herstellen etwas gröfserer Mengen Leukothionin eine recht unbequeme Operation, welche auch noch durch die ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse derselben erschwert wird, da ziemlich viel Alkohol zur Lösung des Lauth'schen Violett angewendet werden mufs, aber nachher ein Theil der Leukobase in der wässerig-alkoholischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

So zu verfahren (wie beim Leukomethylenblau), dafs man die Base aus ätherischer Lösung gewinnt, ist hier wegen ihrer zu geringen Löslichkeit in Aether nicht wohl auszuführen.

Nach obiger Methode dargestellt und über Schwefelsäure in einem mit Kohlensäure gefüllten und dann evacuirten Exsiccator getrocknet, stellt das Lauth'sche Weifs ein oberflächlich grünbläulich oder schwarzbläulich gefärbtes Krystallaggregat dar, das beim Zerreiben ein helles, schwach violettes Pulver giebt und sich trocken beträchtlich langsamer oxydirt als feucht.

Zur Feststellung der Formel des Leukothionins wurde ermittelt, wie viel Zinnchlorür das Thionin zu seiner Reduction

bedarf. Die Titration wurde in der beim α-Dinitrosulfoxyd besprochenen Weise vorgenommen.

1. 0,4650 g $C_{12}H_9N_3S$, HCl erforderten zur Reduction 3,20 cbcm einer Zinnchlorürlösung, die im Liter 107,4 g $SnCl_2$ enthielt.

2. 0,2501 g HCl-Salz erforderten zur Reduction 10,57 cbcm einer $SnCl_2$-Lösung von 15,68 g $SnCl_2$ im Liter.

Berechnet auf	Gefunden
1 Mol. $C_{12}H_9N_3S$, HCl = 263,5	
1 Mol. $SnCl_2$ = 189	194,7 = 1,03 Mol.; 176 = 0,93 Mol.

Dem Leukothionin kommt somit die Formel $C_{12}H_9N_3S + 2H = C_{12}H_{11}N_3S$ zu.

Es löst sich in verdünnten Säuren farblos, gewöhnlich natürlich mit einer schwach violetten Farbe, welche auf Eisenchloridzusatz intensiv prächtig violett wird. Die sauren Lösungen sind beständiger als die alkalischen; setzt man zur salzsauren Lösung der Leukobase überschüssiges Ammoniak, so tritt sofort unter Absorption von Sauerstoff aus der Luft und aus dem Wasser Violettfärbung ein. Giebt man einen Tropfen der salzsauren Lösung auf Filtrirpapier und hält dies über eine Flasche mit Ammoniak, so entsteht schnell auf dem Papier ein dunkelvioletter Fleck. — Auch saures Zinnchlorür reducirt, zumal in der Wärme, das Thionin mit Leichtigkeit; setzt man zur entfärbten Lösung tropfenweise Eisenchlorid, so verschwindet die jedesmal auftretende violette Färbung in der Wärme sofort wieder, in der Kälte langsam, so lange noch Reductionsmittel vorhanden ist.

Unter den Salzen des Leukothionins mag das Sulfat erwähnt werden, welches in Wasser, selbst heifsem, schwer löslich ist und daraus in längeren weifsen Nadeln krystallisirt, die sich leicht an der Luft oxydiren. Das Chlorzinkdoppelsalz ist in Wasser leicht löslich.

Verhalten des Leukothionins und des Thionins gegen Jodmethyl. — Je 5 g Leukothionin werden mit 25 g Jod-

methyl und einem gleichen Volumen Methylalkohol 4 bis 6 Stunden auf 110° erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter beträchtlichem Druck. Der in der Regel dunkel, aber auch öfters hellgelblich gefärbte Röhreninhalt wird mit Alkohol herausgespült, filtrirt und mit Alkohol nachgewaschen, auch wohl mit etwas heifsem Alkohol extrahirt, alsdann aus ziemlich viel heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle und etwas schwefliger Säure (zur Entfernung freien Jods) wiederholt umkrystallisirt. Man erhält farblose oder in der Regel schwach gelblich gefärbte prächtige Krystallblättchen, unter gewissen Verhältnissen statt derselben verfilzte Nadeln. Dieselben sind in kaltem Wasser sehr wenig, in warmem (mit einer ganz schwachen violetten Farbe) ziemlich leicht, in Alkohol sehr wenig, in Aether nicht löslich. Bei der Oxydation mit Eisenchlorid geben sie keinen Farbstoff mehr.

Die Analysen (vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 618) ergeben die Formel $C_{19}H_{27}N_3SJ_2$. Die Verbindung ist identisch mit dem weiter unten zu behandelnden Pentamethylleukothionindijodmethylat, welches auch aus Leukomethylenblau u. s. w. durch Jodmethyl entsteht. Sie leitet sich vom Leukothionin durch Ersatz von fünf Wasserstoffatomen gegen Methyl und Addition zweier Molecule Jodmethyl ab :

$$(NCH_3)\begin{matrix} C_6H_3 \\ C_6H_3 \end{matrix}\!\!>\!\!S\begin{matrix} -N(CH_3)_3J \\ -N(CH_3)_3J \end{matrix}.$$

Sie entsteht auch durch Erhitzen des Thionins selbst mit Jodmethyl; jenes wird dabei offenbar durch aus $MJ + CH_3OH$ gebildeten Jodwasserstoff zunächst zur Leukoverbindung reducirt.

Acetylleukothionin. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Thionin leicht in eine farblose aus Alkohol krystallisirbare Acetylverbindung übergeführt. Dieselbe ist nicht weiter untersucht worden; wahrscheinlich ist sie ein Triacetylproduct von der Formel :

$$N(C_2H_3O)\left\langle\begin{matrix} C_6H_3 \\ C_6H_3 \end{matrix}\right\rangle\begin{matrix} NHC_2H_3O \\ S \\ -NHC_2H_3O \end{matrix}.$$

Dieselbe Acetylverbindung hat vermuthlich Koch bereits unter Händen gehabt; er erhielt ein farbloses Acetylproduct, das er für ein diacetylirtes Lauth'sches Violett (nach seiner Formel tetraacetylirt) ansprach, direct aus Lauth'schem *Violett.* Dafs er nicht die Acetylverbindung des Farbstoffs, sondern die der Leukobase erhalten hat, erscheint nach den analogen Erfahrungen beim Methylenblau nicht zweifelhaft.

Dafs *Homologe des Thionins* aus den Homologen des p-Phenylendiamins dargestellt werden können, ist bereits von Lauth selbst angegeben worden. Sie sind nach demselben durch eine weit röthere Farbe charakterisirt. Es mag hier beiläufig erwähnt werden, dafs auch das Dichlor-p-phenylendiamin die Lauth'sche Reaction mit H_2S und $FeCl_3$ zeigt (Fränkel). — Ein aus Monomethyl-p-phenylendiamin nach der Lauth'schen Reaction entstehender Farbstoff befindet sich noch in Untersuchung.

2) *α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd*, $NH\left\langle\begin{matrix} C_6H_3 \\ C_6H_3 \end{matrix}\right\rangle\begin{matrix} (NO_2) \\ SO \\ (NO_2) \end{matrix}$ *).

50 g Thiodiphenylamin werden in ein Gemisch von je 500 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 und 500 g Säure von 1,40 ganz allmählich unter stetem Umschütteln und energischer Kühlung durch Eis oder selbst eine Kältemischung eingetragen (es wurde in fünf Kölbchen zu je 200 g Säure operirt); die Temperatur der Mischung darf sich dabei nicht wesentlich über 0^0 (bis 5^0) erheben, und es dürfen nur so kleine Quantitäten auf einmal eingetragen werden, dafs ein Zischen kaum bemerkbar ist. Das Thiodiphenylamin löst sich

*) Bearbeitet mit H. Sattler.

anfangs klar mit rother Farbe auf, aber noch während des Eintragens verdickt sich die Lösung, indem das gebildete Nitroproduct in kleinen Kryställchen sich ausscheidet. Es thut dies dem Fortgang der Reaction, wenn man gut umrührt, keinen Eintrag.

Nach mehrstündigem bis halbtägigem Stehen wird die braunroth gefärbte Mutterlauge (in welcher sich die isomere β-Verbindung befindet) abgesogen und der erhaltene gelbe Brei kleiner mikroskopischer Nadeln erst mit concentrirter Salpetersäure, dann mit verdünnterer, schliefslich mit Wasser ausgewaschen. Man erhält sie so von schön chromgelber Farbe und kann sie noch etwas weiter reinigen, indem man sie mit siedendem Alkohol extrahirt, wobei sie fast völlig ungelöst bleiben.

Die so erhaltene Nitroverbindung ist, wenn man das Nitrirungsgemisch nicht zu lange hat stehen lassen, fast vollkommen rein und frei von ihrem Isomeren. Ein Gehalt an letzterem läfst sich daran erkennen, dafs eventuell durch Reduction u. s. w. neben Thionin ein isomerer Farbstoff, das Isothionin, entsteht (siehe Abschnitt 4). Er läfst sich durch erneutes Ausziehen mit kalter concentrirter Salpetersäure oder durch einmaliges Umkrystallisiren aus Anilin (siehe unten) leicht entfernen.

Die schon in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 612 mitgetheilten *) Analysen **) entscheiden unzweifelhaft zu

---

*) Daselbst ist eine Stickstoffbestimmung unrichtig wiedergegeben; statt 13,06 ist zu setzen 13,67 pC. N, berechnet 13,77 pC.

**) Die Analysen dieser und der weiter zu beschreibenden Nitroverbindungen haben anfangs Schwierigkeiten geboten, da sie trotz inniger Mischung mit gepulvertem chromsauren Blei nur sehr schwer völlig verbrennen. Auch ein Zusatz von Kaliumdichromat hob diese Schwierigkeit nicht, vielmehr trat dann in der halbgeschmolzenen Mischung öfters Bildung von Hohlräumen und

Gunsten der Formel $C_{12}H_7N_3SO_5$, so dafs also nicht ein Dinitrothiodiphenylamin, sondern ein Sulfoxyd, Dinitrodiphenylaminsulfoxyd, $C_{12}H_7(NO_2)_2NSO$, vorliegt.

Dafs ein solches Sulfoxyd hier durch Salpetersäure schon bei niedriger Temperatur erzeugt wird, erscheint nicht auffällig, da auch die meisten bekannten Sulfide der Fettreihe, z. B. Aethyl- oder Isoamylsulfid, Normal- und Isobutylsulfid, Isopropylsulfid, Isamyläthylsulfid, Aethylendiäthylsulfid und Methylsulfid schon beim blofsen Eintropfen in Salpetersäure von 1,4 bis 1,5 spec. Gew. zu Sulfoxyden oxydirt werden, grofsentheils selbst wenn man von aufsen kühlt oder Säure von geringerer Concentration (z. B. 1,2 spec. Gew. nach Beckmann) verwendet. Auch das gemischte Phenyläthylsulfid zeigt analoges Verhalten *). Von Sulfiden der aromatischen Reihe war ein solches Verhalten meines Wissens seither nicht bekannt; Stenhouse **) hat das Phenylsulfid durch Kochen mit Salpetersäure in sein Sulfon (Sulfobenzid) übergeführt. F. Krafft ***) hat das Phenylsulfid zwar nitrirt, aber die entstehende Nitroverbindung nicht specieller untersucht, sondern direct weiter durch Reduction in Thioanilin verwandelt. Ich halte es für sehr wohl möglich, dafs auch bei genanntem Phenylsulfid als Product der Nitrirung ein Sulfoxyd, Dinitrophenylsulfoxyd, resultirt.

Dafs in der That hier ein Sulfoxyd vorliegt, liefs sich auch direct auf folgende Art feststellen. Da bei der Reduction Nitro- in Amidoverbindungen, Sulfoxyde wieder in Sulfide übergehen (es ist kein Sulfoxyd bekannt, welches nicht letzteres

---

Verstopfung der Röhre ein. Später wurde daher die Substanz mit Kupferoxyd innig gemischt und unter Vorlegung einer Schicht von Bleichromat verbrannt.

*) Literatur : s. a. a. O. **17**, 613.

) Diese Annalen **140, 289.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 384, 1164.

Verhalten zeigt), so mufs, wenn man die Substanz mit Reductionsmitteln behandelt, aus der verbrauchten Menge der letzteren ein Schlufs auf die Zusammensetzung der Verbindung gezogen werden können. Zur Reduction eines Sulfids $C_{12}H_7(NO_2)_2NS$ wären auf je 1 Mol. 6 Mol. Zinnchlorür, zur Reduction eines Sulfoxyds $C_{12}H_7(NO_2)_2NSO$ hingegen nach der Gleichung :

$$C_{12}H_7(NO_2)_2NSO + 7\,SnCl_2 + 15\,HCl = C_{12}H_7(NH_2)_2NS\,,HCl + 5\,H_2O + 7\,SnCl_4$$

7 Mol. Zinnchlorür erforderlich. Da nun die Reduction beim Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure leicht erfolgt, das entstandene farblose Leukothionin aber durch die geringsten Mengen Eisenchlorid zu einem violetten Farbstoff oxydirt wird, der seinerseits durch Zinnchlorür, besonders in der Wärme, wieder entfärbt wird, so kann der Ueberschufs von Zinnchlorür, den man bei der Reduction nicht umgehen kann, leicht durch Eisenchlorid zurücktitrirt werden und das Reductionsproduct selbst dient als empfindlicher Indicator, so dafs das Stehenbleiben der bei Eisenchloridzusatz zunächst vorübergehend entstehenden violetten Färbung das Ende der Reaction anzeigt.

Zur Ausführung der Titration bringt man die abgewogene Substanz mit etwas Salzsäure von z. B. 1,12 spec. Gewicht in ein Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Stopfen, dessen erste und zweite Oeffnung zum Ein- und Austritt durchzuleitender Kohlensäure dienen, während durch die dritte Oeffnung ein unten verengtes Glasröhrchen geht, welches durch einen kurzen Gummischlauch mit einer mit titrirter Eisenchloridlösung gefüllten Bürette verbunden ist. Man füllt das Kölbchen mit Kohlensäure, giebt eine zur Reduction mehr als hinreichende Menge titrirte Zinnchlorürlösung zu und digerirt im schwachen CO_2-Strom auf dem Drahtnetz bei einer dem Sieden nahen Temperatur, bis die Nitroverbindung völlig zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst ist. Alsdann titrirt man in

der warmgehaltenen Lösung das überschüssige Zinnchlorür durch Eisenchlorid zurück. So wurden folgende Resultate erhalten :

Gehalt der Lösungen : 1 Liter Zinnchlorür = 107,4 g $SnCl_2$.

1. 0,2404 g Substanz erfordern zur Reduction 9,36 cbcm Zinnchlorür.
2. 0,2513 g erfordern 9,82 cbcm $SnCl_2$.

	Berechnet auf 1 Mol. Sulfoxyd (= 305)	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Verbrauchte Mol. $SnCl_2$	7	7,11	7,13 Mol.

Das α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd ist in Wasser nur äufserst wenig mit gelblicher Farbe, auch in Alkohol und den meisten üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Ein wenig leichter löst es sich in Eisessig. Auch in siedendem Anilin ist es, wenn gleich schwer, löslich (weniger in einem Gemisch von Cumol und Anilin) und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen rothgelben Nadeln oder feinen kurzen Prismen. Wenn man diese mit Alkohol (um zur Analyse vorzubereiten) auskocht, so gehen sie theilweise in ein Aggregat lockerer, heller, gelber Kryställchen über, ohne dafs diese von den compacteren und rothgelb bleibenden Kryställchen verschieden wären. Obige Analyse 1) ist mit den rothgelben, 2) mit den hellgelben Kryställchen ausgeführt worden.

Beim höheren Erhitzen schmilzt die Nitroverbindung und zersetzt sich lebhaft unter Verkohlen und Ausstofsen eines röthlichbraunen Rauchs. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (in welcher sie etwas löslich ist, beginnt sie bald sich unter Zersetzung braunroth zu färben. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte mit rothbrauner Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung erst gelbgrünschwärzlich, dann beim Sieden schön violett; die letztere Färbung verwandelt sich beim Verdünnen mit Wasser in ein schönes Bordeauxroth, dies durch Alkali in Violett; es ist ein violetter, leicht

in eine Leukoverbindung überführbarer Farbstoff entstanden, möglicherweise Thionol (s. Abschn. VIII).

In Alkalien, selbst in Ammoniak, ist das Dinitrosulfoxyd mit blutrother Farbe (besonders beim Erwärmen) löslich und aus der Lösung wird es durch Säuren, auch Essigsäure und Kohlensäure, wieder als hellgelbe flockige Masse abgeschieden. Dieser Säurecharakter der Nitroverbindung ist dadurch zu erklären, dafs der Wasserstoff der Imidgruppe durch den Eintritt der negativen Nitrogruppen [und vielleicht auch der Gruppe (SO)] zu leichterem Austausch gegen Metalle befähigt wird, wie dies ja häufig in ähnlichen Fällen, z. B. bei den höher nitrirten Diphenylaminen selbst, beobachtet worden ist.

Versuche, eine Alkali- oder Silberverbindung rein zu gewinnen, haben seither zu keinem Resultat geführt. Die ammoniakalische Lösung setzt beim Stehen an der Luft wieder die unveränderte Substanz ab. Die alkalische, mit Essigsäure bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlags versetzte und dann filtrirte Lösung der Nitroverbindung gab folgende Reactionen : Silbernitrat erzeugte einen weifslichen, schwach röthlichgelb gefärbten, voluminösen, in Alkohol unlöslichen Niederschlag. Mercuronitrat gab einen hellgelben dichten Niederschlag, der in heifsem Wasser etwas löslich war; Quecksilberchlorid erst allmählich einen geringen, sich beim Erwärmen lösenden Niederschlag. Kupfersulfat fällte einen grünlichen und voluminösen Niederschlag, der allmählich, beim Kochen rasch dichter (blaugrün) wurde; Bleiacetat gab eine gelbe voluminöse, in Wasser unlösliche, beim Kochen pulverig werdende Fällung. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure wird das α-Dinitrosulfoxyd weiter verändert; es resultiren hell citronengelbe Nitroproducte, welche durch $SnCl_2$ in farblose Amidoverbindungen übergeführt werden und je nach der Dauer des Erhitzens alsdann durch Eisenchlorid in zwiebelrothe bis violettblaue Farbstoffe übergehen; die blaue Färbung

ist in der Siedehitze vergänglich und verschwindet auch durch Ammoniak.

3) *Acetyl-α-dinitrodiphenylaminsulfoxyd,*

$$N(C_2H_3O)\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)\\ C_6H_3(NO_2)\end{matrix}\!\!>SO = C_{14}H_9N_3SO_6.$$

Wird Acetylthiodiphenylamin (4 g) in rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von dieser mit Eisessig (es werden 15 g Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht und 15 g Eisessig verwendet) unter guter Kühlung langsam eingetragen, so tritt zunächst klare Lösung zu einer rothen Flüssigkeit ein. Man liefs die Temperatur auf höchstens + 4° steigen. Rothe Dämpfe traten nur in geringer Menge auf. Schon bevor alles Acetylthiodiphenylamin eingetragen war, begann das Nitroproduct in schön hellgelben Nadeln zu krystallisiren. Die rothe Mutterlauge wurde abgesogen, das Product mit Eisessig, Essigsäure, Wasser, schliefslich mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Analyse (a. a. O. S. 614) erweist den Eintritt zweier Nitrogruppen unter Sulfoxydbildung.

Das entstandene Dinitroacetyldiphenylaminsulfoxyd ist in seinen Löslichkeitsverhältnissen u. s. w. dem α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd sehr ähnlich. Obschon der Wasserstoff der Imidgruppe durch Acetyl ersetzt ist, löst es sich in Alkalien, selbst in $^1/_3$ procentiger Kalilauge, mit gelbrother Farbe auf; die Acetylgruppe wird hierbei offenbar abgespalten. Auch bei der Reduction mit $SnCl_2$ und Zusatz von Eisenchlorid wird die Acetylgruppe abgespalten, unter Bildung von Lauthschem Violett. Hieraus geht gleichzeitig hervor, dafs die Acetylverbindung der α-Reihe angehört und dafs sie die oben gegebene Constitution besitzt.

Aus der Mutterlauge des Nitrirens wird durch Wasser ein dunkler gefärbtes Product gefällt, in welchem eventuell

eine isomere Verbindung enthalten sein könnte. Dasselbe wurde nicht weiter untersucht.

4) *Thionin* aus *Thiodiphenylamin.*

Das α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd ist das Ausgangsmaterial zur synthetischen Darstellung von Thionin. Man verfährt zweckmäfsig folgendermafsen : Je 5 g Nitroproduct werden in eine mit der gleichen bis doppelten Menge Wasser verdünnte Mischung von etwa 26 g krystallisirtem Zinnchlorür und 35 g 30procentiger Salzsäure unter Zusatz von 15 g Zinn eingetragen und die Mischung erwärmt. Die Reduction erfolgt übrigens bei längerem Stehen schon langsam in der Kälte. Beim Erwärmen vollzieht sie sich sehr ruhig und glatt und man erhält eine wasserklare Lösung. Man kann aus derselben durch Krystallisation ein Zinndoppelsalz des Leukothionins in weifsen Blättchen erhalten. Bequemer jedoch verarbeitet man gleich weiter auf den Farbstoff, indem man die Flüssigkeit etwas verdünnt, das Zinn durch Zink ausfällt und das Filtrat nach weiterem Verdünnen z. B. mit dem vierfachen Volum Wasser langsam unter Umschütteln mit Eisenchlorid versetzt, bis letzteres schwach vorwaltet. Der Farbstoff fällt so in Form des Chlorzinkdoppelsalzes fast vollkommen als röthlichbraune, im durchscheinenden Licht violette schlammige Masse aus. Ob genug $FeCl_3$ zugesetzt ist, erkennt man durch Tüpfelprobe auf Papier.

Der erhaltene Niederschlag wird abgesogen (das Filtrat ist nur schwach blau gefärbt) und mit einer concentrirten Kochsalzlösung (20 pC.) ausgewaschen, bis das Filtrat eisenfrei ist. Das so erhaltene Chlorzinkdoppelsalz führt man in die freie Farbbase über, indem man es in feuchtem, fein vertheilten Zustand in einen grofsen Ueberschufs concentrirter Natronlauge einträgt; damit einige Zeit stehen läfst, dann verdünnt und filtrirt. Aus der so erhaltenen Base (welche

durch Umkrystallisiren aus Alkohol weiter gereinigt wird) kann man dann leicht die gewünschten Verbindungen darstellen (H. Sattler).

Das *salzsaure Salz*, durch Auflösen der Farbbase (5 g) in der gerade erforderlichen Menge Salzsäure (2 cm von 1,127 spec. Gewicht) und heifsem Wasser (250 g) erhalten, krystallisirte beim Erkalten in schönen lebhaft cantharidengrünen glänzenden Kryställchen oder in längeren dunkeln grünglänzenden verfilzten Nadeln.

Die a. a. O. **17**, 616 mitgetheilten Analysen *) stimmen sehr gut zur Formel $C_{12}H_9N_3S$, HCl.

Die aus dem Salz regenerirte Farbbase, bei 100° getrocknet, ergab Folgendes :

1. 0,2940 g gaben 0,6850 CO_2 und 0,1110 H_2O.
2. 0,3112 g „ 0,7196 „ „ 0,1242 „

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3S$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	63,44	63,54	63,04
H	3,97	4,19	4,43.

Aus heifsem Alkohol krystallisirt das freie Thionin in schönen braunen schwach gelbgrünlich glänzenden gezackten Tafeln.

Ist das zur Darstellung dienende α-Dinitrosulfoxyd nicht frei von seinem Isomeren, so findet sich das aus letzterem entstehende Isothionin in den Mutterlaugen des salzsauren Thionins.

Ein ausführlicher Vergleich der aus p-Phenylendiamin und aus Thiodiphenylamin dargestellten Farbstoffe hat ergeben, dafs sie in jeder Beziehung mit einander identisch

*) Die Röhrenwandung ist eigenthümlicher Weise bei den Bestimmungen nach Carius mit Silbernitratzusatz mehr oder weniger stark roth gefärbt; die Färbung wird durch Säuren oder Alkalien nicht entfernt.

sind (vgl. die Zusammenstellung a. a. O. **17**, 615). Das charakteristische Verhalten gegen concentrirte Salzsäure, gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Jodkalium, gegen Reductionsmittel, die Eigenschaften der Leukobasen und ihrer Sulfate u. s. f. lassen an dieser Identität keinen Zweifel. Beide Verbindungen färben Seide oder gebeizte Baumwolle ganz gleich, mit violetter (in dünner Färbung mehr violettblauer) Farbe. Auch das Verhalten gegen Jodmethyl ist ein völlig gleiches; beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 110° wird auch das aus Thiodiphenylamin gewonnene Leukothionin in das oben beschriebene Pentamethylleukothionindijodmethylat, $C_{19}H_{27}N_3SJ_2$, übergeführt, welches aus Wasser wie jenes in fast farblosen Blättern oder Nadeln krystallisirte, sich beim Erhitzen für sich, gegen Natronlauge, Silberoxyd u. s. w. jenem völlig gleich verhält und bei der Analyse ein der Theorie entsprechendes Resultat gab :

0,2255 g bei 55° getrocknet gaben (nach Carius) 0,1809 AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{27}N_3SJ_2$	Gefunden
J	43,57	43,34.

5) *Thionin aus Acetylthiodiphenylamin.*

Bei der Reduction des oben beschriebenen Dinitroacetyldiphenylaminsulfoxyds mit Zinnchlorür und Oxydation mit Eisenchlorid entsteht ein Farbstoff, welcher mit Lauth'schem Violett identisch ist. Das am Stickstoff der ursprünglichen Imidgruppe haftende Acetyl ist daher abgespalten worden, was mit der Ansicht in Uebereinstimmung steht, dafs der Wasserstoff genannter Imidgruppe bei der Farbstoffbildung wegoxydirt wird.

Dafs auch aus Acetyldiphenylamin durch Erhitzen mit Schwefel u. s. w. Lauth'sches Violett erhalten werden kann, ist qualitativ constatirt und oben schon erwähnt worden.

6) *Thionin aus p-Diamidodiphenylamin (Simon).*

Die Theorie liefs es als möglich erscheinen, dafs das Lauth'sche Weifs aus Diphenylamin nicht nur durch Schwefelung und Einführung zweier Amidogruppen, sondern auch unter Umkehrung dieses Processes, also durch Einführen von Schwefel in bereits amidirtes Diphenylamin entstehen werde, entsprechend der Gleichung :

$$NH\langle{}^{C_6H_4\,.\,(NH_2)}_{C_6H_4\,.\,(NH_2)} + 2\,S = NH\langle{}^{C_6H_3\,.\,(NH_2)}_{C_6H_3\,.\,(NH_2)}\rangle S + H_2S.$$

Als Ausgangspunkt zu diesen Versuchen diente das sogenannte gelbe Dinitrodiphenylamin, dessen Nitrogruppen nach Nietzki und Witt zum Imid in Parastellung stehen. Es wurde nach den Angaben letzterer Forscher durch Darstellung der gemischten Dinitrodiphenylnitrosamine, Behandeln derselben mit Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Anilin, durch welches es vom isomeren „rothen" Dinitrodiphenylamin getrennt wird, erhalten. Durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub wurde es in die entsprechende Diamidoverbindung übergeführt, welche nach Uebersättigen mit Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt wurde. Das nach dem Abdestilliren des Aethers und einigem Trocknen hinterbleibende rothbraune Oel wurde ohne weitere Reinigung mit der der obigen Gleichung entsprechenden Menge Schwefel erhitzt. Es entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff; die Temperatur wurde möglichst niedrig gehalten und das Erhitzen fortgesetzt, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung fast beendigt war, was nach einstündigem Erhitzen (bei einigen Grammen Substanz) der Fall war.

Die erkaltete und erstarrte Schmelze löste sich fast ganz in verdünnter Salzsäure auf; die Lösung, welche sich schon an der Luft durch Oxydation schmutzig blau färbte, wurde mit Eisenchlorid versetzt und mit Kochsalz und Chlorzink gefällt. Der dunkle Niederschlag wurde mit heifsem Wasser

extrahirt, wobei ein schwarzer Rückstand blieb, während das Chlorzinkdoppelsalz des enstandenen violetten Farbstoffs in Lösung ging. Auf schon beschriebene Weise wurde daraus die Farbbase, aus dieser das salzsaure Salz gewonnen, welches gleich dem Lauth'schen Violett in kleinen cantharidengrünen Kryställchen anschofs. Die qualitativen Reactionen derselben (Verhalten gegen conc. Salzsäure, conc. Schwefelsäure, Zinnchlorür, Jodkalium), die Eigenschaften der Farbbase und der daraus gewonnenen Leukobase liefsen keinen Zweifel darüber, dafs die Verbindung mit dem Thionin identisch ist.

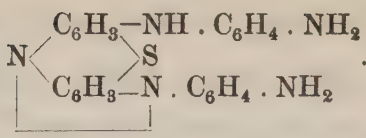
Diese Bildungsweise der Thionins ist, wie man sieht, der Einwirkung von Schwefel auf das p-Phenylendiamin *nicht* analog.

Die Ausbeute ist nach diesem (schon an sich umständlichen) Verfahren keine grofse; es wurde keine zur Analyse ausreichende Quantität erhalten.

Es war von Interesse, ob auch auf nassem Wege (durch Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid) Schwefel in analoger Weise wie auf trockenem in das p-Diamidodiphenylamin eingeführt werden könne. Nach einigen in dieser Richtung ausgeführten Experimenten bildet sich zwar durch Zusatz von Eisenchlorid zu einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten salzsauren Lösung obiger Base ein schwefelhaltiger Farbstoff, allein derselbe ist in seiner Färbung dem Methylenblau ähnlicher als dem Thionin und mit letzterem nicht identisch. In der That sollte er von demselben verschieden sein, wenn hier die eigentliche sogenannte Lauth'sche Reaction einträte; nach dem Schema :

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}NHR\\NH_2\end{matrix} + H_2S + 3\,O = N\begin{matrix}C_6H_3(NHR)\\C_6H_3(NR)\end{matrix}S + 3\,H_2O + NH_3$$

sollte nämlich alsdann ein Farbstoff entstehen von der Constitution :



7) *Lauth'sches Violett aus p-Nitranilin und Schwefel (Simon).*

Da p-Nitranilin durch Schwefel möglicherweise analog dem Phenylendiamin substituirt werden kann, wobei die Nitrogruppe durch den resultirenden Schwefelwasserstoff oder auch durch Schwefel selbst weiter verändert werden kann, so war nicht undenkbar, dafs auch durch Erhitzen von p-Nitranilin mit Schwefel und weitere Behandlung Lauth'sches Violett sich darstellen lasse. In der That wirken die genannten Substanzen beim Erhitzen lebhaft, sogar unter Verpuffung, bei etwa 200° auf einander ein, wobei erst schweflige Säure, dann Schwefelwasserstoff entweicht, und durch Ausziehen der Schmelze mit Salzsäure, Kochen mit Zinnchlorür und Oxydation mit Eisenchlorid hat etwas Thionin gewonnen werden können, dessen Menge aber äufserst gering war*).

8) *Dinitromethyldiphenylaminsulfoxyd,*

$N(CH_3) : C_{12}H_6(NO_2)_2 : SO \quad = \quad C_{13}H_8N_3SO_5.$

Auch Methylthiodiphenylamin wird durch Salpetersäure sehr leicht nitrirt (vgl. a. a. O. **17**, 2855).

4,7 g wurden, fein zerrieben, unter den für die Nitrirung des Thiodiphenylamins angewendeten Vorsichtsmafsregeln in 20 g rauchende Salpetersäure (1,48 spec. Gewicht) eingetragen. Es erfolgte völlige Lösung, dann erstarrte ziemlich plötzlich unter Entweichen rother Dämpfe die Masse zu einem dicken Brei kleiner Kryställchen. Man saugt nach halbstündigem Stehen von derselben die Mutterlauge ab und wäscht erst

*) Neuerdings von Ewer und Pick patentirt.

mit concentrirter Salpetersäure, dann mit verdünnter, zuletzt mit Wasser nach. Zur weiteren Reinigung kann man die Substanz mit ein wenig heifsem Alkohol extrahiren, wobei sie fast völlig ungelöst bleibt. Aus der salpetersauren Mutterlauge wurde durch Wasser eine weitere Menge etwas dunkler gelb gefärbter Nitroverbindung gefällt, welche der Hauptsache nach mit der auskrystallisirten identisch zu sein scheint.

0,2140 g bei 100° getrocknet gaben 0,3867 CO_2 und 0,0633 H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_9N_3SO_5$	Gefunden
C	48,90	49,28
H	2,82	3,29.

Das Dinitromethyldiphenylaminsulfoxyd bildet kleine Nädelchen von Löslichkeitsverhältnissen, welche denen des α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyds ähnlich sind. Indefs ist es in Salpetersäure und Eisessig leichter als dieses löslich, so dafs es bei Anwendung von 30 statt 20 g Salpetersäure beim Nitriren nur zu kleinerem Theil auskrystallisirt.

Bei längerem Stehen mit überschüssiger rauchender Salpetersäure 1 : 20 erleidet es Veränderung; die auf Zusatz von Wasser erhaltene ölig-teigige, dann erstarrende citronengelbe Nitroverbindung zeigte nicht mehr die sogleich zu beschreibende Reaction mit Zinnchlorür und Eisenchlorid. Vielleicht war eine Oxydation zu Sulfon eingetreten; die ausgeführten Analysen aber gestatten keine sicheren Schlüsse *).

Von den Dinitrosulfoxyden, die sich vom Thiodiphenylamin ableiten, unterscheidet sich das Dinitromethyldiphenylaminsulfoxyd scharf durch seine Unlöslichkeit in Alkalien. Dieselbe war durch die Theorie vorauszusehen, da der Wasserstoff

*) Es scheint, als ob beim Nitriren des Methylthiodiphenylamins bei Anwendung schwächerer Säure, z. B. von der Concentration 1,4, und Verdünnung mit Eisessig ein Mononitroproduct entsteht.

der Imidgruppe, auf welchem die Alkalilöslichkeit jener Substanzen beruht, hier durch das fest haftende Methyl ersetzt ist.

9) *Diamidomethyldiphenylamin,* $N(CH_3)=C_{12}H_6(NH_2)_2=S$.

Wird obige Nitroverbindung durch Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, so scheidet sich — bei gröfserer Concentration schon in der heifsen Lösung — ein weifses Salz ab, welches zinnfrei ist, ebenso nach dem Entzinnen der Lösung durch Zink dasselbe (zinkfreie) Salz *).

Dasselbe ist in Wasser, besonders warmem, leicht löslich, in concentrirter Salzsäure fast vollkommen unlöslich; aus verdünnter Salzsäure krystallisirt es in schönen schneeweifsen Nadeln, welche sich an der Luft — wie ihre Lösung — durch Oxydation schnell etwas blau färben. Die Analysen eines möglichst sorgfältig dargestellten, nur schwach oxydirten Products gaben etwas mehr Gehalt an Salzsäure an, als der Formel $C_{12}H_{13}N_3S$, 2 HCl entspricht (A. Simon fand 24,02 und 24,32, berechnet 22,47 pC. Cl). Durch Ammoniak wird aus der wässerigen Lösung die freie Base als weifser sich schnell bläuender, in Wasser nicht unlöslicher Niederschlag gefällt, der in Aether löslich ist.

Durch Oxydation dieser Substanz resultirt kein Farbstoff vom Charakter des Lauth'schen Violetts. Es geht dies aus folgenden Beobachtungen hervor :

Die wässerige Lösung des Salzes wird durch Eisenchlorid auch in sehr verdünnter Lösung stark blaugrün gefärbt (empfindliche Reaction). In concentrirter chlorzinkhaltiger Lösung erzeugt Eisenchlorid einen blaugrünen Niederschlag, der gelegentlich in bronceglänzenden Nädelchen erhalten wird und sich gleich nach der Darstellung in Wasser mit blaugrüner

*) Ein bei früheren Versuchen gewonnenes Zinn, resp. Zink enthaltendes Product wurde später nicht wieder beobachtet.

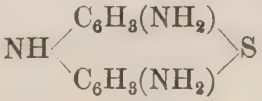
Farbe löst*). Indessen ist die entstandene Verbindung sehr vergänglicher Natur, sie zersetzt sich schon beim Erhitzen der wässerigen Lösung zu einem schwärzlichen Pulver, während die Lösung blauviolett wird. Selbst in der Kälte geht die Substanz nicht unverändert auf Seide, sondern letztere wird mifsfarben bläulich gefärbt. Nach sofortigem Wiederlösen in kaltem Wasser zeigt die Verbindung mit concentrirter Salzsäure einen Uebergang der blaugrünen in grüne durch weitere Säure nicht mehr veränderte Farbe; beim Erwärmen mit Alkohol und Natronlauge und Wiederansäuern Uebergang der Färbung in ein schwärzliches Violett. Concentrirte Schwefelsäure löst den Chlorzinkniederschlag gelbgrün, die Lösung wird beim Verdünnen blau und zeigt bald einen offenbar auf Zersetzung beruhenden Farbenumschlag in Violett und Rothviolett.

Ein Monomethylthionin würde sich voraussichtlich nur durch etwas blaueren Farbenton von diesem selbst unterschieden haben.

10) *Constitution des Thionins.*

Die verschiedenen oben besprochenen Bildungsweisen des Thionins aus p-Phenylendiamin, aus Thiodiphenylamin, vor allem die letztere, ferner aus p-Diamidodiphenylamin geben Aufschlufs über die Constitution desselben.

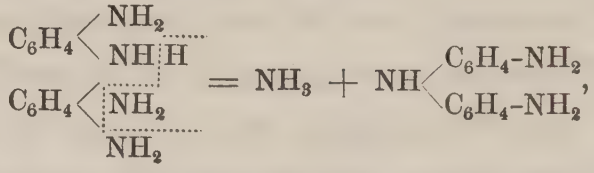
Bei der Reduction des α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyds entsteht das Leukothionin oder *Diamidothiodiphenylamin.* Dafs dasselbe die beiden *Amidogruppen* an die *beiden Benzolkerne vertheilt* enthält, also die Constitution :



I.

*) Das S. 129 erwähnte, durch zu starke Einwirkung von NO_3H auf Methyldiphenylamin entstandene Nitroproduct giebt mit $SnCl_2$ reducirt und mit Fe_2Cl_6 versetzt einen braunschwarzen Niederschlag.

besitzt, ergiebt sich aus der Bildungsweise des Violett aus p-Diamidodiphenylamin, sowie aus p-Phenylendiamin. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid resp. von Schwefel auf das letztere erfolgt offenbar in der Art, dafs zwei Molecule desselben unter Ammoniakaustritt zu Diamidodiphenylamin sich vereinigen :



während zugleich eine Substitution zweier Wasserstoffatome gegen 1 Schwefelatom eintritt. Es bleibt dadurch an jeden Benzolkern je eine Amidogruppe gebunden. Demgemäfs tritt die Lauth'sche Reaction nur bei denjenigen Diaminen ein, welche eine nicht substituirte Amidogruppe enthalten.

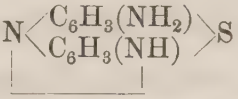
Aus den beiden letzteren Bildungsweisen folgt zugleich, dafs die beiden Amide zu dem die Benzolreste verknüpfenden Imid in *Parastellung**) sich befinden.

Das Thionin leitet sich aus seiner Leukobase nachgewiesenermafsen ab durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen. Dafs eines von diesen aus der Imidgruppe herrühre, erscheint schon wegen der Analogie unseres Farbstoffs mit anderen vom Diphenylamin sich ableitenden Farbstoffen wahrscheinlich, bezüglich welcher dasselbe angenommen wird (z. B. Dimethylphenylengrün). Es ergiebt sich aber weit sicherer aus dem eben besprochenen Umstand, dafs nach Ersetzung des betreffenden Wasserstoffatoms durch Methyl die Fähigkeit des so resultirenden Atomcomplexes zur Bildung eines dem Lauth'schen Violett correspondirenden Farbstoffs verloren gegangen ist.

---

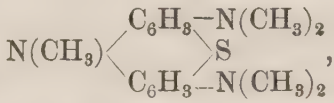
*) Bemerkenswerth ist die Angabe von C. E. (Dingl. pol. J. **230**, 437), dafs beim Erhitzen von m-Phenylendiamin mit Schwefel zwar eine Thiobase entsteht, letztere aber mit Eisenchlorid keinen Farbstoff liefert.

Da das zweite Wasserstoffatom aus einem der beiden Amide stammen mufs, so ergiebt sich hiermit die folgende Constitutionsformel *) für das Thionin :

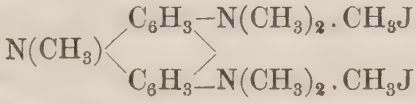


II.

Das oben beschriebene Verhalten des Leukothionins gegen Jodmethyl steht mit seiner Constitutionsformel (I) in völliger Uebereinstimmung, denn in ihm sind fünf an N gebundene vertretbare Wasserstoffatome vorhanden, so dafs ein Pentamethylleukothionin entstehen kann :



welches dann noch mit zwei Moleculen Jodmethyl zum Dijodmethylat, $C_{19}H_{27}N_3SJ_2$, gleich :



zusammentritt. Dafs nicht mehr Molecule Jodmethyl eintreten, harmonirt mit der Thatsache, dafs, wie oben angegeben, das Methylthiodiphenylamin kein Jodmethyl addirt.

Vierter Abschnitt : **Isothionin (dem Lauth'schen Violett isomerer Farbstoff)** **).

1) *β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd,* $NH[C_{12}H_6(NO_2)_2]SO$.

Hat man das Thiodiphenylamin nach der oben, S. 352 ff., gegebenen Vorschrift nitrirt und die Mischung einige Zeit (mehrere Stunden, oder auch über Nacht) sich selbst überlassen, alsdann das ausgeschiedene Product von der überschüssigen Säure getrennt, so ist in letzterer eine Nitrover-

*) Vgl. Koch, Inauguraldissertation. — Nach obiger Constitutionsformel erscheint es selbstverständlich, dafs Koch's Versuche zum Aufbau des Thionins aus *Thioanilin* vergebliche gewesen sind.

**) Bearbeitet mit H. Sattler.

bindung gelöst geblieben, welche auf Wasserzusatz in dunkelgelben bis bräunlichgelben Flocken gefällt wird (vgl. a. a. O. **17**, 613). Man wäscht sie mit Wasser und digerirt sie alsdann mit Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbad. Es gehen so kleine Mengen dunkler gefärbter Substanz neben etwas Nitroproduct in Lösung, während die Hauptmenge des letzteren ungelöst bleibt und schön citronengelbe Farbe annimmt. Die so erhaltene Verbindung war ohne weiteres rein. Die Analyse ergab :

0,2367 g gaben 0,1809 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_7N_3SO_5$	Gefunden
S	10,49	10,40.

Weitere Analysen sind bereits mitgetheilt (a. a. O. 714).

Auch hier liegt also ein Dinitrodiphenylaminsulfoxyd vor. Dafs dasselbe von der oben beschriebenen α-Verbindung verschieden ist, geht besonders aus seinem Verhalten gegen Zinnchlorür und Eisenchlorid hervor, die es in das violettrothe Isothionin überführen. Die Verbindung ist daher als isomeres oder β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd zu bezeichnen. Sie ist ihrem Isomeren aufserordentlich ähnlich, in Wasser spurenweise mit gelblicher Farbe, in Alkohol, Aether u. s. w. sehr wenig löslich, löst sich wie dieses in verdünnten Alkalien mit blutrother Farbe und wird, selbst wenn man zum Kochen erhitzt hatte, aus der nicht allzuverdünnten Lösung durch Säuren unverändert wieder gefällt. Zum Unterschied von der α-Verbindung ist es in rauchender Salpetersäure — worauf schon die Darstellungsmethode hinweist — leicht löslich. Auch in Anilin ist es in der Hitze sehr leicht und selbst in der Kälte ziemlich leicht löslich, während von der α-Verbindung selbst siedendes Anilin nur wenig aufnimmt. Auch auf diesen Unterschied läfst sich eine Trennung der beiden Isomeren begründen.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich die β-Nitroverbindung mit rothbrauner Farbe; beim Erhitzen wird die

Lösung zunächst braunschwarz (und in diesem Stadium beim Verdünnen mit Wasser schön blutroth, durch Alkali hellroth), dann beim Sieden rothbraun (beim Verdünnen bräunlich).

Erhitzt man mit rauchender Salpetersäure zum Sieden, so tritt weitere Einwirkung ein, und dem entstehenden Product geht schliefslich die Fähigkeit verloren, in üblicher Weise einen Farbstoff zu bilden.

2) *Isothionin (β-Amimidothiodiphenylimid).*

So wie aus dem α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd, so entsteht auch aus dem isomeren β-Dinitrosulfoxyd durch Reduction und nachfolgende Oxydation ein Farbstoff. Derselbe ist von dem Thionin schon durch die Farbe verschieden; die beiden Farbbasen sind isomer; aber während das salzsaure Thionin aus *gleichen* Moleculen Base und Salzsäure entsteht, bindet die neue Base *zwei Molecule* Salzsäure.

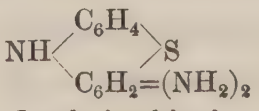
Die Darstellung dieser Verbindung ist ganz analog der des Thionins; man reducirt mit Zinnchlorür, entfernt das Zinn durch Zink, fällt mit Eisenchlorid, wäscht mit Chlornatriumlösung, trägt den Niederschlag in concentrirte Natronlauge ein und löst die gebildete Farbbase in Salzsäure. Während aber durch die geeignete Menge von Salzsäure Thionin aus seiner Lösung fast völlig abgeschieden wird, bleibt das salzsaure Isothionin unter gleichen Umständen gelöst. Man mufs daher die salzsaure Lösung ziemlich stark eindampfen; aus der concentrirten Lösung krystallisirt alsdann das salzsaure Salz in kleinen dunkeln Nadeln. Dieselben schlossen zunächst noch etwas anorganische Verbindung ein; indefs wurden sie wegen ihrer grofsen Löslichkeit nicht sorgfältiger gereinigt, zumal eine ausführliche Untersuchung nicht im Programm dieser Arbeit lag; die a. a. O. S. 617 mitgetheilten Analysen genügen zum Nachweis, dafs sie die Formel $C_{12}H_9N_3S$, 2 HCl besitzen.

Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich

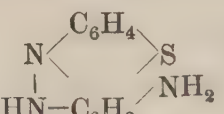
und, wie erwähnt, durch Krystallisation leicht vom salzsauren Thionin zu trennen. Sie unterscheidet sich von diesem aufser durch Löslichkeit und Zusammensetzung beträchtlich durch ihre Farbe : die wässerige Lösung ist violettroth (weit röther als jene, in dickerer Schicht mehr violettblau) und färbt Seide u. s. w. schön amethystfarben mit grauem Stich. Sie wird aus ihrer wässerigen Lösung durch Salzsäure nicht ausgefällt, und die Farbe dieser Lösung bleibt auch bei gröfserem Zusatz concentrirter Salzsäure unverändert violettroth (wird nicht, wie beim Thionin, blau). Desgleichen löst concentrirte Schwefelsäure es nicht mit grüner, sondern mit violetter auch beim Verdünnen sich kaum verändernder Farbe. Der Farbstoff zeigt ähnliche Affinität zu Papier (und demnach Kranzbildung) wie sein Isomeres. Das Absorptionsspectrum des salzsauren Isothionins ist von dem des HCl–Thionins recht verschieden; man vgl. die Tafel.

Das *freie Isothionin* ist krystallisirbar und bildet ein dunkelgraubraunes glitzerndes Pulver; es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser mit (violett–) rother Farbe, leicht in Alkohol, ebenfalls violettroth; nicht in kaltem, sehr wenig mit gelblicher Farbe in heifsem Ligroïn, sehr wenig in kaltem, etwas mehr in heifsem Benzol mit orangegelber, endlich auch wenig in kaltem, etwas mehr in heifsem Chloroform mit röthlich gelber Farbe.

Die *Constitution dieser Verbindungen* entspricht vielleicht den Formeln :



Leukoisothionin



Isothionin.

(Vgl. a. a. O. S. 619 und 620.)

(Fortsetzung folgt.)

(Geschlossen am 18. August 1885.)

Studien in der Methylenblaugruppe;

von *August Bernthsen.*

(Hierzu Tafel II.)

(Eingelaufen den 7. Juli 1885.)

(Fortsetzung.)

Fünfter Abschnitt: Ueber Methylenblau.

Das Methylenblau wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik*) im Grofsen dargestellt durch Reduction des Nitrosodimethylanilins, $C_6H_4\langle^{NO}_{N(CH_3)_2}$, zu p-Amidodimethylanilin, $C_6H_4\langle^{NH_2}_{N(CH_3)_2}$, und Behandlung desselben in verdünnter saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und einem Oxydationsmittel (Eisenchlorid), nach der sogenannten Lauth'schen Reaction. Beim allmählichen Zusatz des Eisenchlorids färbt sich die Flüssigkeit tief blau; der entstandene Farbstoff wird nach beendigter Reaction durch Zusatz von Kochsalz und Chlorzink ausgesalzen, alsdann durch erneutes Lösen in Wasser und Aussalzen gereinigt. In den Mutterlaugen hinterbleibt eine tief rothe Verbindung, die regelmäfsig nebenher entsteht, das *Methylenroth*, welches zu Schlufs dieses Abschnitts etwas näher charakterisirt werden soll.

Obschon das Methylenblau schon im Jahre 1876 von Caro entdeckt worden ist und in technischen Kreisen grofse Bedeutung erlangt hat, ist über seine Zusammensetzung und chemische Natur bis zu Beginn dieser Untersuchung nur wenig angegeben worden. Koch, der 1879 darüber einige Angaben

---

*) Engl. Pat. 3751, 9. Oct. 1877; D. R. P. 1886 u. s. w. Zur Vervollständigung vergleiche man meine Angaben in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1025.

gemacht hat, stellte für die Methylenblaubase die Formel $C_{16}H_{18}N_4S$, für ihr salzsaures Salz die Formeln $C_{16}H_{18}N_4S$, $HCl + 1^1/_2$ aq. und $C_{16}H_{18}N_4S, HCl + 4$ aq. auf.

Es mufste in erster Linie meine Aufgabe sein, die angegebene Zusammensetzung des Methylenblaus zu controlliren. Hierzu wurde indessen zunächst nicht das salzsaure Salz gewählt, weil dasselbe weit schwerer rein und schön krystallisirt erhalten wird als das jodwasserstoffsaure Salz.

1) *Jodwasserstoffsaures Methylenblau*, $C_{16}H_{18}N_3SJ$.

Dasselbe fällt aus der wässerigen Lösung des technischen Farbstoffs durch Jodkalium quantitativ aus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter farbloser Jodwasserstoffsäure in schönen dunkeln bronceglänzenden Nadeln, auch Blättchen, erhalten. Nach dem Trocknen bei 130° gab dasselbe aufser den bereits mitgetheilten *) folgende Zahlen :

1. 0,2498 g gaben 0,4279 CO_2 und 0,1002 H_2O.
2. 0,4891 g „ 44,75 cbcm N bei 757,0 mm Bar. und + 25,5°.
3. 0,2658 g „ 0,1501 AgJ.
4. 0,2508 g „ 0,4349 CO_2 und 0,1005 H_2O.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{16}H_{18}N_4S, HJ$	$C_{16}H_{18}N_3SJ$	1.	2.	3.	4.
C	45,07	46,72	46,72	—	—	47,29
H	4,46	4,38	4,45	—	—	4,45
N	13,14	10,21	—	10,14	—	—
S	7,51	7,75	—	—	—	—
J	29,82	30,94	—	—	30,52	—

Diese Zahlen und die früher erhaltenen entscheiden unzweideutig zu Gunsten der Formel $C_{16}H_{18}N_3SJ$ an Stelle der nach Koch zu wählenden, $C_{16}H_{18}N_4S, HJ$; auch gestatten sie,

*) a. a. O. **16**, 1027.

die um zwei Wasserstoffatome reichere, früher *) vorläufig angenommene Formel auszuschliefsen, welche 4,84 pC. Wasserstoff verlangen würde.

Das Methylenblau enthält also drei, nicht vier Atome Stickstoff im Molecul.

Durch das Ergebnifs obiger Analysen ist die Analogie des Methylenblaus mit dem Lauth'schen Violett klargestellt; es erscheint nunmehr als diesem homolog und unterscheidet sich davon durch den Mehrgehalt von C_4H_8, gleich $4\,CH_2$, d. h. Substitution von 4 H durch $4(CH_3)$. Somit könnte man es als Tetramethylthionin bezeichnen. Seine Bildung aus dem p-Amidodimethylanilin ist daher durch folgende Gleichung auszudrücken :

$$2\,C_8H_{12}N_2 + H_2S + 3O + 2\,HCl = C_{16}H_{18}N_3SCl + NH_4Cl + 3\,H_2O.$$

Wie in dieser Bildungsweise, so ist es dem Thionin auch in seinen Eigenschaften völlig analog. Zumal die Leukoverbindung, das Leukomethylenblau oder Tetramethylleukothionin, ist dem Leukothionin sehr ähnlich. Nur hat die Blaubase den Charakter einer Ammoniumbase, während das Thionin eine Ammoniakbase ist.

2) *Salzsaures Methylenblau,* $C_{16}H_{18}N_3SCl$.

Begreiflicherweise mufs sich angesichts dieser Ergebnisse die Frage aufwerfen, wie denn die abweichenden Angaben Koch's mit ihnen in Einklang gebracht werden können.

Es wurde daher die Darstellung des reinen salzsauren Salzes versucht; diese gelang schliefslich nach mehreren vergeblichen Versuchen durch wiederholtes Umkrystallisiren eines durch die Güte des Herrn Dr. Caro zur Verfügung stehenden sehr reinen Products aus verdünnter Salzsäure. Nach den Versuchen von Herrn Lazarus verwendet man zweckmäfsig

*) a. a. O.

zur Lösung von 50 g salzsauren Salzes 2 Liter Wasser und setzt zur warmen filtrirten Lösung 400 cbcm concentrirte Salzsäure (1,15) hinzu. Nach ein oder zwei Tagen ist dann das meiste Salz in Form kleiner glänzenden mikroskopischen Blättchen auskrystallisirt, es ist rein, wenn es unter dem Mikroskop völlig aus Blättchen von geradliniger Begrenzung, die das Licht mit schwach bläulich violetter Farbe durchlassen, besteht, ohne mit amorphen Partikeln untermischt zu sein.

Das vacuumtrockene Salz wird sowohl beim Erhitzen auf 100 bis 110°, wie auf 130°, wie schliefslich auf 150° jedesmal gewichtsconstant. Bei 100° entweichen 2, bei 130° $2^1/_2$, bei 150° 3 Mol. Wasser. Das bei 105° bis zur Constanz getrocknete Product wurde zu der Verbrennung und Stickstoffbestimmung verwendet.

1. 0,7357 g verloren bei 105° 0,0759, bei 130° 0,0956 Wasser.
2. 0,779 g „ „ 105° 0,0791 H_2O.
3. 0,4753 g bei 110° getrocknet verloren bei 150° 0,0265 H_2O.
4. 0,1649 g gaben 0,3411 CO_2 und 0,0838 H_2O.
5. 0,2076 g „ 23,0 cbcm Stickstoff bei 752 mm Bar. und + 21°.

	Berechnet für	Gefunden		
		1.	2.	3.
2 Mol. Wasser	10,13	10,31	10,15	—
3 „ „	14,46	—	—	14,99.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_3SCl + H_2O$	Gefunden	
		4.	5.
C	56,90	56,41	—
H	5,92	5,65	—
N	12,45	—	12,46.

Das krystallisirte salzsaure Methylenblau hat somit die Formel $C_{16}H_{18}N_3SCl + 3\,H_2O$.

Zum Vergleich seien einige der Koch'schen Resultate hergesetzt, welche sich auf exsiccatortrockenes Salz (nach Koch $C_{16}H_{18}N_4S, HCl + 1^1/_2\,H_2O$) beziehen :

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_3SCl + 3H_2O$	Gefunden
C	51,41	52,28
H	6,43	7,18
Cl	9,50	9,61
S	8,57	8,55.

Desgleichen würde die bei 110° getrocknete Koch'sche Substanz Zahlen ergeben, welche mit den von der neuen Formel geforderten übereinstimmen, wenn man annehmen wollte, dafs die Temperatur beim Trocknen bis 130° gestiegen wäre :

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_3SCl + {}^1/_2H_2O$	Gefunden	
C	58,45	58,11	57,97
H	5,78	5,85	5,60
Cl	10,81	10,60	—
S	9,74	9,39	—
N	12,79	—	—

Abgesehen von den Angaben über den Wassergehalt differirt nicht einmal die einzige Stickstoffbestimmung Koch's erheblich von der nach obiger Formel geforderten Zahl : Koch findet für seine mit $4H_2O$ krystallisirende Substanz N 13,05 pC.; berechnet sind für $C_{16}H_{18}N_3SCl + H_2O$ N 12,45 pC.

Es ist mir angesichts dieser Zahlen sehr wahrscheinlich, dafs Koch nur durch den verschieden beobachteten und nach seiner Ansicht unter scheinbar gleichen Bedingungen verschieden ausfallenden Krystallwassergehalt verhindert wurde zur Erkenntnifs des richtigen Sachverhalts zu gelangen.

Das krystallisirte salzsaure Methylenblau in trockener Form bildet aus kleinen Blättchen bestehende Aggregate, welche auf der Oberfläche bald wie Indigo kupferfarbenen, bald broncefarbenen Glanz besitzen, während sie auf dem Querbruch (den schmalen Seiten entsprechend) schönen cantharidengrünen Glanz zeigen. Das pulverisirte Product ist broncegläzend, nach dem Trocknen bei 150° indessen dunkel

indigoartig gefärbt. Es ist schon in kaltem Wasser leicht löslich, mit prächtig blauer, in dickeren Schichten blauvioletter, in sehr dünnen grünblauer Farbe. Die blaue Färbung der ganz verdünnten Lösung wird nicht durch Zusatz concentrirter Salzsäure oder verdünnter Salpetersäure, ferner zunächst nicht von Ammoniak und von verdünnten Alkalien verändert. Erst concentrirtes Kali im Ueberschufs giebt sofort einen blauen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit farblos wird; bei Wasserzusatz löst sich der Niederschlag zunächst leicht wieder auf. Wird die wässerige Lösung so stark verdünnt, dafs sie schön durchsichtig erscheint, so kann man sie in der Kälte mit dem mehrfachen Volum concentrirtesten Ammoniaks versetzen, ohne dafs ein Farbenumschlag (in Violett oder Roth) eintritt, und die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit bleibt noch blau gefärbt, während der Aether gelbrothe Farbe annimmt. Diese Reaction ist besonders geeignet, um das Methylenblau von ähnlichen Farbstoffen zu unterscheiden. Beim Stehen der Flüssigkeit mit Ammoniak treten indefs — bei Verwendung von Kalilauge noch schneller — Veränderungen ein, welche im sechsten Abschnitt specieller besprochen werden und zu Methylenazur und Methylenviolett führen. Längeres Kochen mit Kali führt das Methylenblau in phenolartige Farbstoffe über (vgl. Abschnitt VIII, Thionol). Auch beim Kochen des salzsauren Methylenblaus mit concentrirter Salzsäure am Rückflufskühler tritt Zersetzung ein; die Flüssigkeit färbt sich schmutzig grün und enthält reichliche Mengen Leukoverbindung *). Durch mehrstündiges Erhitzen

*) Offenbar wird dabei ein anderer Theil des Blaus chlorirt oder oxydirt, ähnlich wie auch Chinon durch Salzsäure verändert wird. Das Verhalten des Amidoazobenzols (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 395, Wallach und Kölliker) gegen Salzsäure, wobei Anilin, Phenylendiamin und gechlorte Chinone entstehen, zeigt, dafs die gleichzeitig reducirende und chlorirende Wirkung der Säure eine allgemeinere Reaction derselben ist.

mit rauchender Salzsäure auf 260° tritt vollständige Zerstörung des Farbstoffs unter Verkohlung und H_2S-Bildung ein.

Die Lösung des salzsauren Salzes wird durch weitere Salzsäure nicht ausgesalzen, noch durch Natriumacetat gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Methylenblau mit dunkelgrüner Farbe, welche beim Verdünnen wieder schön blau wird. Hat man auf 100° erhitzt, so scheint der Farbstoff noch nicht verändert zu sein, wohl aber tritt eine völlige Zersetzung ein, wenn man mit der Säure kurze Zeit auf höhere Temperatur erhitzt, und zwar unter Bedingungen, unter welchen das Thionin noch ein gut charakterisirtes Product, das Thionol, giebt.

Das chlorwasserstoff- und selbst jodwasserstoffsaure Salz werden aus ihrer Lösung durch Jodkalium oder Kaliumdichromat quantitativ gefällt. Das Chromat bildet einen purpurvioletten Niederschlag. Reducirende Mittel führen das Blau leicht in die Leukobase über (s. u.), welche sich ungemein energisch wieder zu Blau oxydirt.

Andauerndes Kochen mit Essigsäureanhydrid zerstört die blaue Farbe (s. Acetylleukomethylenblau).

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Methylenblau je nach der Dauer der Einwirkung ganz oxydirt (unter Bildung von Schwefelsäure) oder in Verbindungen übergeführt, welche dichroitische (blaugrün und roth, gelbgrün und gelbroth) Lösungen bilden, oder endlich in eine Substanz umgewandelt, welche aus kleinen, schwarzen, grünlich kupferglänzenden prismatischen Krystallen besteht, sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön bläulich grüner, in Eisessig und verdünnter Salzsäure mit violett-purpurner Farbe löst, aus der Eisessiglösung durch Aether gefällt wird und durch eine prächtige zinnoberrothe Fluorescenz der stark verdünnten, in durchfallendem Licht schwach violetten alkoholischen Lösung charakterisirt ist. Ihre violette wässerige Lösung wird durch

Alkali oder Ammoniak braun gefärbt, und nach kurzer Einwirkung wird auf Säurezusatz die ursprüngliche Verbindung nicht mehr regenerirt. (Beim Erhitzen verpufft sie und ist also offenbar ein complicirteres Nitroproduct, vielleicht ein Dinitromethylenviolett.)

Absorptionsspectrum des Methylenblaus (HCl-Salz)*) : In dicker Schicht ist kaum eine Spur Roth sichtbar, nur der rechte Theil des Spectrums, etwa von E ab (λ etwa = 525) erscheint. In dünnerer Schicht wird Roth mäfsig (Ultraroth nicht) durchgelassen, die Strahlen von $\lambda = 705$ bis $\lambda = 550$ sind ausgelöscht; in noch dünnerer zeigen sich deutlich ein stärkerer und ein schwächerer Absorptionsstreifen, ersterer zwischen B und C, letzterer links von D (Maxima der Absorption etwa bei $\lambda = 670$ und 615).

3) *Freie Methylenblaubase* (Tetramethylthioninhydroxyd).

Wie schon erwähnt, wird aus der verdünnten Lösung des (salzsauren oder jodwasserstoffsauren) Methylenblaus durch Ammoniak oder verdünntes Kali in der Kälte zunächst nichts abgeschieden. Es ist zwar wahrscheinlich, dafs wenigstens partiell (unter Bildung eines Gleichgewichtszustandes) die Base frei gemacht wird, aber wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser scheidet sie sich nicht ab. Setzt man concentrirteres Kali oder Natron zur Lösung, so erhält man einen schlammigen blauschwarzen Niederschlag und die Lösung wird farblos, aber es gelingt nicht, den in Wasser sehr leicht löslichen Niederschlag durch Filtriren u. s. w. von der alkalischen Lauge ganz zu befreien; er besteht wahrscheinlich im wesentlichen aus der freien Base. Eine heifse (ein- bis zweiprocentige) Lösung des salzsauren Salzes wird durch Kalilauge sofort gefällt, unter Zersetzung des Blaus (siehe Abschnitt VI).

*) Vgl. die Angaben von Stebbins, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, Ref.

Man erhält eine wässerige Lösung der freien Base, wenn man sie aus ihrem jod- oder chlorwasserstoffsauren Salz durch frisch gefälltes Silberoxyd in Freiheit setzt (man verwendet eine halbprocentige Lösung des Salzes, die höchstens lauwarm sein darf). Es resultirt so eine schön dunkelblau gefärbte Lösung, die mit Jodwasserstoffsäure wieder das ursprüngliche Salz erzeugt und alkalische Reaction besitzt. Letztere liefs sich zwar nicht durch Lackmuspapier erkennen, wohl aber daran, dafs z. B. Eisenchloridlösung unter Bildung von Eisenoxydhydrat gefällt wird.

Wenn man unter möglichster Beschleunigung die erhaltene Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene verdunstet, so hinterbleibt die freie Methylenblaubase als amorphe dunkle, beim Reiben intensiv grünen Metallglanz annehmende Masse, die sich schon in sehr kleinen Mengen Wasser wieder zu einem Syrup auflöst und auch in Alkohol sehr leicht löslich ist. Dafs bei schnellem Arbeiten im wesentlichen die Base des unveränderten Blaus vorliegt, geht daraus hervor, dafs die blaue Lösung, bis zur Durchsichtigkeit verdünnt und zum Theil mit Salzsäure, zum Theil mit Ammoniak versetzt, keine Verschiedenheit der Färbung zeigt.

Indessen sind selbst dem so erhaltenen Product neben Leukomethylenblau *) schon Zersetzungsproducte beigemischt, welche weiter unten als Methylenviolett und Methylenazur ausführlicher beschrieben werden sollen, und in welche die Blaubase beim Erhitzen der wässerigen Lösung sich schnell umwandelt. Infolge dessen beobachtet man stets, dafs beim Schütteln der Lösung (wie auch einer mit Alkali versetzten Lösung des HCl-Salzes) mit Aether von letzterem eine Substanz mit scharlach- bis himbeerrother, prächtig fluorescirender

*) Man vgl. die S. 169 besprochene Bildung von Leukobase.

Färbung aufgenommen wird, die nicht unzersetzte Blaubase, sondern ein Gemisch von Methylenazur und -violett ist*). Die freie Blaubase selbst scheint in Aether ganz unlöslich zu sein und dem Tetramethylammoniumhydroxyd in ihren Eigenschaften zu entsprechen. Man darf daher für sie wohl die Formel $C_{16}H_{18}N_2S(OH)$ annehmen.

Die durch Oxydation des Methylenweifs an der Luft entstehende blaue Base ist gleichfalls nicht mehr unveränderte Methylenblaubase oder ihr Carbonat, sondern besteht wenigstens theilweise aus deren Zersetzungsproducten **).

4) *Leukomethylenblau,* $C_{16}H_{19}N_3S$ ***).

Sowohl in saurer Lösung durch Zink und Salz- oder

*) Wenn man auch öfters beobachtet, dafs diese durch Salzsäure scheinbar als unverändertes Blau wieder in die wässerige Lösung geht, so genügt doch ein erneutes Versetzen mit Ammoniak, einmaliges Schütteln mit dem gleichen Volum Aether, und des letzteren (nach Abheben von jener Lösung) mit Salzsäure, um eine *violette* Farbe (der salzsauren Lösung des Methylenvioletts) hervortreten zu lassen.

**) A. Koch glaubt die freie Blaubase in Form grüner metallglänzender Nadeln erhalten zu haben. Er hat die ammoniakalische Lösung des Methylenblaus mit Schwefelwasserstoff reducirt, die ausgeschiedene Leukoverbindung an der Luft sich oxydiren lassen und das Product aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Es ist klar, dafs Koch nicht wirklich die Blaubase unter Händen gehabt hat, vielmehr wird die von ihm in Nadeln erhaltene Verbindung das unten zu beschreibende *Methylen*violett gewesen sein. Die von ihm angeführten Analysen deuten an, dafs die Verbindung, welche er unter Händen gehabt hat, noch mit Schwefel verunreinigt war. In der Dissertation wird später mitgetheilt, dafs die Nadeln nur durch Oxydation der Leukoverbindung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelammonium resultiren; werde dies aber vorher durch Auswaschen entfernt, so erhalte man eine leichter lösliche, nicht krystallisirbare Base, „jedenfalls die freie Farbstoffbase."

***) Den früher gebrauchten Namen „Methylenweifs" habe ich fallen lassen, da die Leukobasen des später zu beschreibenden Methylenazurs und -violetts doch nicht analog bezeichnet werden

Schwefelsäure, oder Zinnchlorür und Salzsäure, wie auch in alkalischer Lösung durch Schwefelammonium wird das Methylenblau in Leukoblau, resp. ein Salz desselben, übergeführt. Dieselbe ist früher bereits kurz beschrieben worden *). Zur Darstellung wurde folgendermafsen verfahren :

Eine durch Einwirkung von Zinkstaub auf saures schwefligsaures Natron bereitete Lösung von unter-(hydro-)schwefligsaurem Natron, $Na_2S_2O_4$ **), wird mit Alkali übersättigt, unter möglichstem Luftabschlufs filtrirt, mit heifsem Wasser unter Zusatz von weiterer Natronlauge auf 2 Liter verdünnt und eine heifse filtrirte Lösung von 50 (bis 100) g technischen Methylenblaus in derselben Menge Wasser langsam unter Umschütteln zugegeben. Es scheidet sich unter sofortiger Reduction eine gelblich grünliche, flockige Masse, die gewünschte Leukobase, ab. Durch Filtriren, Auswaschen und Abpressen ist dieselbe nicht in trockener Form zu erhalten, da sie zu schlammig ist, langsam filtrirt und sich zu rapid wieder oxydirt, selbst wenn man möglichst in Kohlensäureatmosphäre arbeitet. Man schüttelt daher die erhaltene Lösung nach dem Erkalten mehrfach mit je 2 bis 3 Litern Aether aus; man darf mit letzterem nicht sparen, da die Leukobase darin schwer löslich ist, darf auch nicht zu heftig durchschütteln zur Vermeidung widriger Emulsionen. Bei guter Abhaltung von Luft ist der ätherische Auszug höchstens schwach röthlich gefärbt. Man hebt ab, schüttelt eventuell nochmals mit einer Natriumhyposulfitlösung (s. o.) durch (welche übrigens etwa eingetretene Oxydation nur schwer wieder rückgängig macht), drückt letztere durch Kohlensäure ab, trocknet mit Chlorcalcium, filtrirt die Lösung durch ein in einem gröfseren Scheidetrichter be-

können; man sagt zweckmäfsig : Leukomethylenblau, -azur, -violett.

*) a. a. O. **16**, 1027.

**) Diese Abhandlung Seite 102 steht $Na_2S_2O_3$; soll ebenfalls heifsen $Na_2S_2O_4$.

findliches Faltenfilter, der wie alle zu verwendenden Gefäfse trocken und mit Kohlensäure gefüllt ist, und drückt endlich — immer durch Kohlensäure — die filtrirte Lösung in den Destillationskolben hinein. Sämmtliche Gefäfse sind von vorn herein durch geeignete Glasröhrensysteme mit einander und mit dem Kohlensäureapparat verbunden und mit besonderen Hähnen für Druckveränderung und Ablassen der Aetherdämpfe versehen.

Die ätherische Lösung wird dann abdestillirt (in CO_2); während des Einengens scheidet sich schon der gröfste Theil der Base in grofsen breiten, anfangs hellgelben Nadeln ab, die sich durch nicht zu vermeidende oberflächliche Oxydation langsam schwach grünlich bis blauschwärzlich färben. Man kann, nachdem der meiste Aether abdestillirt ist, versuchen, den Rest desselben vorsichtig von der Krystallisation abzugiefsen und letztere durch weiteres Abdestilliren der Reste des Aethers zu trocknen, bequemer aber verjagt man gleich allen Aether und trocknet gut auf dem Wasserbad im Kohlensäurestrom. Je feuchter das Product, um so unvermeidlicher ist seine Oxydation.

Die Ausbeute betrug zwei Drittel der theoretisch zu erwartenden Menge.

Zur Analyse wurden die am wenigsten oxydirten Partien mechanisch herausgesucht; dieselben konnten von Resten anhängenden Wassers nicht ganz befreit werden, da beim Trocknen bei erhöhter Temperatur Oxydation unvermeidlich ist.

Die a. a. O. S. 1028 schon mitgetheilten Analysen stimmen in Anbetracht der Verhältnisse zufriedenstellend zur Formel $C_{16}H_{19}N_3S$ *) und schliefsen die nach Koch anzunehmende

*) Früher war die Formel $C_{16}H_{21}N_3S$ vorzugsweise berücksichtigt worden. In Anbetracht der grofsen Aehnlichkeit zwischen den Leukobasen des Methylenblaus, -azurs und -violetts, sowie der Zersetzbarkeit des Blaus durch Alkali erscheint es nicht unmöglich, dafs obigem Leukoblau etwas Leukobase der andern Farbstoffe beigemischt ist.

Formel $C_{16}H_{20}N_4S$ aus. Dafs die erstere auch bezüglich der Anzahl der Wasserstoffatome richtig ist, also die Leukobase sich von dem Farbstoff (beide als Salze gedacht) durch den Mehrgehalt *zweier* Wasserstoffatome unterscheidet, liefs sich noch *direct* durch Titration mit Zinnchlorür und Salzsäure (nach der beim α-Dinitrosulfoxyd besprochenen Weise) darthun:

0,7052 g jodwasserstoffsaures Blau erforderten zur Reduction 2,74 cbcm einer Zinnchlorürlösung, die im Liter 112,4 $SnCl_2$ enthielt.

	Berechnet auf 1 Mol. Blau (= 411)	Gefunden
$SnCl_2$	189 = 1 Mol.	180,4 = 0,95 Mol.

Zur Darstellung der Base kann man auch ähnlich verfahren, wie dies für das Leukothionin beschrieben worden ist. Indessen ist in diesem Fall weit weniger eine partielle Rückoxydation vermeidbar.

Das Leukomethylenblau krystallisirt aus Aether in breiten flachen atlasglänzenden Nadeln, denen ein eigenthümlicher penetranter Geruch nach Hummer anhaftet; aus Alkohol in glänzenden centimeterlangen Nadeln von gelblicher Farbe. Es ist in heifsem Alkohol leicht, auch in kaltem ziemlich, in Wasser wenig löslich. Auch an trockener Luft und in verkorkter Flasche oxydirt es sich allmählich wieder. Das Oxydationsproduct, welches fast kohlensäurefrei ist, enthält als Zersetzungsproduct Methylenviolett. Es oxydirt sich in Lösung mit derselben Energie wie Indigweifs. In saurer Auflösung ist es beständiger. Versetzt man eine farblose derartige Lösung mit Ammoniak, so tritt sofort Blaufärbung ein; desgleichen entsteht, wenn man einen mit einigen Tropfen dieser Lösung betupften Streifen Fliefspapier über eine mit Ammoniak gefüllte Flasche hält, ein blauer Fleck. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich bei den meisten weiter zu beschreibenden Leukoverbindungen.

Das Leukomethylenblau ist auch im Vacuum nicht ohne

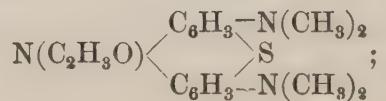
Zersetzung flüchtig. Spurenweise geht es mit Wasserdämpfen über.

Von *Salzen* ist aufser dem Chlorzinkdoppelsalz, welches neuerdings auch R. Möhlau beschrieben hat und welches die Formel $2\,C_{16}H_{20}N_3SCl + ZnCl_2$ besitzt (weifse Kryställchen), wegen der leichten Oxydirbarkeit keines näher untersucht worden. Ein Mercurichloriddoppelsalz existirt.

5) *Acetylleukomethylenblau.*

Durch dreistündiges Erhitzen von Leukomethylenblau (5 g) mit dem doppelten Gewicht geschmolzenen Natriumacetats und dem vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler wurde es in eine farblose Acetylverbindung umgewandelt. Das durch Wasser gefällte Acetylproduct konnte indefs nicht krystallisirt erhalten werden; man erhielt es nur als erstarrendes Oel, aus ätherischer Lösung als gummiartige Masse, aus salzsaurer verdünnter Lösung durch Ammoniak oder Natriumacetat als amorphe Fällung von fast weifser (schwach bläulicher) Farbe. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich und besitzt basische Eigenschaften. Beim Erhitzen erleidet es Zersetzung. Beim Trocknen über 60° färbt es sich dunkler blau. In salzsaurer Lösung wird es durch Eisenchlorid allmählich (nicht momentan) wieder zu Methylenblau oxydirt, indem offenbar die Acetylgruppe abgespalten wird; in salpetersaurer Lösung erzeugt Silbernitrat nach kurzer Zeit blaue Färbung; Platinchlorid giebt in der salzsauren Lösung schnell einen blauen Niederschlag.

Die Theorie indicirt den Eintritt einer Acetylgruppe unter Bildung von:



die ausgeführten Analysen gaben indefs einen um etwa 0,8 pC.

geringeren Kohlenstoffgehalt, als dieser Formel entsprechen würde *).

Da die Essigsäureanhydridlösung anfangs (durch einen Gehalt der Leukobase an Blau) blau gefärbt war, aber bei der Reaction sich entfärbte resp. schwach bräunlich wurde, so wurde eine Probe Methylenblau selbst mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht. Es ergab sich, dafs thatsächlich eine Reduction des Blaus eintritt, aber die Reaction führt, wie leicht verständlich, nicht zu einer glatten Darstellungsweise der Acetylverbindung.

6) *Pentamethylleukothionindijodmethylat,*

$$N(CH_3)\begin{cases} C_6H_3\text{–}N(CH_3)_2 \,.\, CH_3J \\ \diagup\!\diagdown S \\ C_6H_3\text{–}N(CH_3)_2 \,.\, CH_3J \end{cases}, = C_{19}H_{27}N_3SJ_2.$$

Je 10 g Leukomethylenblau wurden mit 9,0 cbcm Jodmethyl und 12,5 cbcm Methylalkohol 5 bis 6 Stunden lang auf 110 bis 120° erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter beträchtlichem Druck; man kühlt sie zweckmäfsig vorher in Kältemischung. Der dunkel, auch wohl hellbraun gefärbte, zum Theil krystallisirte Röhreninhalt wurde mit je 50 cbcm Alkohol ein- bis zweimal aufgekocht und nach dem Erkalten filtrirt (um etwaige unveränderte Base zu entfernen), die restirende Masse dann wiederholt aus ziemlich viel Wasser unter Zusatz von Thierkohle und etwas schwefliger Säure umkrystallisirt. Man erhält so eine in schönen perlmutterglänzenden weifsen, meist schwach gelblich gefärbten Blättern krystallisirende Verbindung. Die Blätter wandeln sich auch wohl in schwach gelbliche Nadeln um (welche besonders in der Wärme sich

*) Es würde sich dies durch die Annahme erklären lassen, dafs der Acetylverbindung schon etwas durch partielle Zersetzung entstandenes Diacetylleukomethylenviolett beigemischt sei, welches ihr sehr ähnlich und gleichfalls amorph ist.

ausscheiden, während die noch warm filtrirte Lösung bei weiterem Erkalten wieder Blätter giebt), aber diese Nadeln repräsentiren dieselbe Verbindung.

Die erhaltene Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{27}N_3SJ_2$ [früher *) war die um 2 H reichere Formel angenommen worden].

1. 0,3177 g bei 55° getrocknet gaben 0,4580 CO_2 und 0,1402 H_2O.
2. 0,3914 g gaben 0,3134 AgJ (direct gefällt).
3. 0,2507 g „ 0,1985 „ „ „
4. 0,2203 g „ 0,1754 „ „ „

	Berechnet für $C_{19}H_{27}N_3SJ_2$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	39,11	39,30	—	—	—
H	4,63	4,90	—	—	—
J	43,57	—	43,27	43,09	43,02 **).

Unter Austausch des Imidwasserstoffs gegen Methyl und Addition zweier Molecule Jodmethyl ist also dasselbe Jodmethylat entstanden, welches auch aus dem Leukothionin in analoger Weise resultirt. Der weitere Vergleich bestätigte in jeder Beziehung die Identität der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Verbindungen.

Das Jodmethylat ist in kaltem Wasser sehr schwer, leicht in heifsem, sehr wenig in Alkohol, selbst heifsem, nicht in Aether löslich. Die wässerige Lösung ist stets sehr schwach violettroth, nach SO_2-Zusatz schwach grünlich gefärbt. Sie wird durch Jod-Jodkaliumlösung rothbraun gefällt (Polyjodid), desgleichen durch Eisenchlorid, ohne dafs ein Farbstoff entsteht.

Aus verdünnter (und selbst concentrirter) Natronlauge, in der es sich in der Hitze löst, krystallisirt es beim Erkalten

---

*) a. a. O. **16**, 1028.

**) Der etwas zu geringe Jodgehalt erklärt sich daraus, dafs die Verbindung beim Trocknen selbst schon bei 60 bis 70° unter Grünfärbung geringe Zersetzung wohl unter Jodmethylabspaltung erleidet.

unverändert wieder aus — ein Beweis für die quaternäre Natur der Verbindung.

Beim Erhitzen färbt es sich schnell grünlich, dann schmutzig blau, dann schwärzlich und geht beim mehrtägigen Erhitzen auf 160 bis 200° unter Beibehaltung der äufseren Form in eine unlösliche verkohlte Masse über.

Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber führt das Salz in das *Pentamethylleukothionindichlormethylat*, $C_{19}H_{27}N_3SCl_2$, über, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und daraus auf Zusatz von Alkohol in kleinen schwach gelblich gefärbten Nädelchen krystallisirt.

Die freie Ammoniumbase, $N(CH_3)\left\langle\begin{matrix} C_6H_3-N(CH_3)_3 . OH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \rangle S \\ C_6H_3-N(CH_3)_3 . OH \end{matrix}\right.$,

wurde erhalten durch Behandeln einer lauwarmen halbprocentigen Lösung des Jodmethylats (20 g) mit dem Vierfachen der theoretisch erforderlichen Menge frischen feuchten Silberoxyds, und Eindampfen der filtrirten, sehr schwach grünlich gefärbten, jodfreien, stark alkalischen Lösung bis zur Trockene als eine bräunliche amorphe spröde blätterige Masse, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löste, daraus nicht krystallisirt erhalten wurde und folgende Reactionen zeigte :

Aus Silbernitratlösung fällte sie Silberoxyd (einen in NO_3H wie NH_3 löslichen braunen Niederschlag); mit Bleiacetat, Kupfersulfat und Quecksilberchlorid entstanden weifse Fällungen; Kaliumdichromat oder Eisenchlorid erzeugten in salzsaurer Lösung keine Färbung.

Durch Erhitzen dieser Ammoniumbase konnte man nach der Gleichung :

$$N(CH_3)\left\langle\begin{matrix} C_6H_3-N(CH_3)_3 . OH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \rangle S \\ C_6H_3-N(CH_3)_3 . OH \end{matrix}\right. = 2\,CH_3 . OH + N(CH_3)\left\langle\begin{matrix} C_6H_3-N(CH_3)_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \rangle S \\ C_6H_3-N(CH_3)_2 \end{matrix}\right.$$

die Bildung von Pentamethyldiamidothiodiphenylamin erwarten. Es erschien sehr interessant, diese Reaction etwas zu ver-

folgen, da man erwarten konnte, dafs ein solches Pentamethylleukothionin wieder in näherer Beziehung zum Methylenblau stehen würde; es wäre ja monomethylirtes Leukomethylenblau. Ob es freilich durch Oxydation in Methylenblau verwandelbar sein werde, war eine andere Frage, sogar nach den beim Diamidomethylthiodiphenylamin gemachten Erfahrungen keineswegs wahrscheinlich.

In der That erleidet die Ammoniumbase beim Erhitzen Zersetzung, offenbar unter Abspaltung von Methylalkohol, und unter Bildung eines durch Oxydation leicht veränderlichen farblosen Products. Sie wurde langsam so lange erhitzt, als noch stärkeres Blasenwerfen erfolgte (die dann ziemlich ruhig fliefsende geschmolzene Masse zersetzt sich unter theilweiser Verflüchtigung bei stärkerem Erhitzen). Dabei trat ein äufserst intensiver Geruch nach Hummer oder faulen Blättern auf, herrührend von sich bildenden weifsen Dämpfen, die sich auf dem übergelegten Uhrglas zu einem bläulichen Beschlag eben derselben Verbindung condensirten.

Die Schmelze besteht im wesentlichen wohl aus *Pentamethylleukothionin.* Die gleiche Substanz entsteht beim Schmelzen des Jodmethylats mit Natronhydrat. Sie löst sich in Salzsäure vollkommen mit schwach grünlichbräunlicher Farbe auf und wird durch Alkalien in weifslichen Flocken wieder abgeschieden. Die salzsaure Lösung giebt selbst in sehr starker Verdünnung mit Eisenchlorid noch eine tiefe grünlich blaue Färbung. Das Oxydationsproduct wurde durch Chlorzink und Kochsalz niedergeschlagen (die Lösung bleibt dunkelgrün) und besteht aus einem grünen Körper und einem blauen Farbstoff, der sich auch durch Jodkalium fällen läfst. Letzterer besitzt Aehnlichkeit mit dem Methylenblau, ist indefs davon verschieden; er wird schon durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung gefällt und färbt schmutzig blau mit grünlichem Stich, und die Analyse des trotz mehrfachen Umkrystallisirens aus

Wasser nicht krystallisirt erhaltenen schwer löslichen Jodids gab einen geringeren als den hiernach berechneten Jodgehalt. Die an Stelle des Imidwasserstoffs befindliche Methylgruppe wird also durch Eisenchlorid nicht abgespalten, und somit beruht die Farbstoffbildung hier auf einem anderen Vorgang als beim Methylenblau.

7) *Versuche zur Gewinnung des Methylenblaus durch Methylirung des Thionins.*

Es sind verschiedene Versuche angestellt worden, ob das Thionin oder Leukothionin durch Einführung von vier Methylgruppen in Methylenblau resp. seine Leukoverbindung umgewandelt werden könne.

Ch. Lauth sagt über diesen Punkt nur Folgendes: „Soumise à l'action de l'aldéhyde, de l'iodure de méthyle etc. dans les conditions ordinaires, elle (d. h. Thionin) se transforme en bleus de plus en plus verts.“

Bezüglich der ersteren dieser Angaben kann man sich leicht überzeugen, dafs, wenn man eine saure Lösung von Lauth'schem Violett mit Aldehyd behandelt, der violette sich bald in einen blauen Farbenton verwandelt. Es besteht diese Reaction offenbar in einem Eintritt von Aethylidengruppen an Stelle je zweier Amidwasserstoffatome des Thionins und ist analog derjenigen, welche Lauth schon vor vielen Jahren beim Rosanilin beobachtet hat und welche durch Hinzuziehen des thioschwefelsauren Natrons später zur Gewinnung des Aldehydgrüns geführt hat.

Was nun ferner die Einwirkung des Jodmethyls auf Lauth'sches Violett betrifft, so könnte man vermuthen, Lauth habe in der That durch Jodmethyl eine Ueberführung des Thionins in Methylenblau verwirklicht. Indefs ist das Gesammtproduct der Reaction von Thionin und Jodmethyl „dans les conditions ordinaires“ (also wenn man nach der

für die Methylirung des Rosanilins geltenden Vorschrift arbeitet) *kein* Methylenblau, sondern von diesem völlig verschieden. Entweder geht die Methylirung, bei langer Einwirkung und hoher Temperatur (115 bis 120°), über das Ziel hinaus, so dafs unter Entfärbung das oben beschriebene Pentamethylleukothionindijodmethylat entsteht, oder es werden, bei kürzerer Einwirkung und niedrigerer Temperatur, weniger als die erforderlichen vier Methylgruppen in das Thionin eingeführt. Der Röhreninhalt löst sich zwar in Wasser, resp. verdünnter Salzsäure, mit einer derjenigen des Methylenblaus gelegentlich sehr ähnlichen (meist aber deutlich rötheren) Farbe, aber das oben beschriebene Verhalten des Methylenblaus gegen concentrirtes Ammoniak trifft hier nicht zu, vielmehr erleiden die blauen bis zur Durchsichtigkeit mit Wasser verdünnten Lösungen auf Zusatz des gleichen oder mehrfachen Volums concentrirten Ammoniaks völligen Farbenumschlag nach Roth hin und der Farbstoff kann nunmehr (im Gegensatz zum Verhalten des Blaus) der Lösung durch Aether völlig oder bis auf einen geringen blauen Rest entzogen werden. Dieser letzte durch Aether nicht extrahirbare, nicht bei jeder Methylirung beobachtete Rest scheint seinen Reactionen nach Methylenblau zu sein. Seine Menge war stets eine äufserst geringfügige, kaum auf ein oder einige Procente vom angewandten Thionin zu schätzende, seine Trennung von den anderen Farbproducten nur durch sehr vielfaches Ausschütteln mit Aether bei schnellem Arbeiten möglich.

Dies im Ganzen negative Resultat erscheint aus folgenden Gründen nicht befremdlich. Das Thionin :

$$NC_{12}H_6S\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}$$

enthält nur drei, das Leukothionin :

$$NHC_{12}H_6S\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

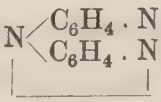
hingegen fünf ersetzbare Wasserstoffatome. Durch Jodmethyl können also entweder nur drei, oder aber gleich fünf Methylgruppen eintreten; in letzterem Fall würde auch das Imidwasserstoffatom gegen Methyl ausgetauscht, denn es ist kein Grund vorhanden, warum dieses schwerer als die Amidwasserstoffatome ersetzbar sein sollte. Es kann also eigentlich nur die Bildung eines trimethylirten Thionins oder aber eines pentamethylirten Leukothionins, welches durch Oxydation gar nicht in Methylenblau übergeht (siehe oben), erwartet werden.

Aufserdem ist das Methylenblau (vgl. S. 144 und Abschnitt VI) der Einwirkung von Alkalien gegenüber sehr unbeständig, so dafs bei der technischen Methylirungsmethode (durch Jodmethyl, Methylalkohol und Alkali) geradezu eine Zersetzung primär entstehenden Methylenblaus erwartet werden kann.

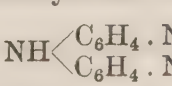
Die Gleichartigkeit der Constitution von Thionin und Blau wird durch diese Resultate nicht in Frage gestellt.

8) *Bildung von Methylenblau aus dem sogenannten „Dimethylphenylengrün".*

Dafs aus Dimethylphenylengrün oder Binschedler'schem Grün *) :



dem unbeständigen grünen Farbstoff, dessen Leukobase das Tetramethyldiamidodiphenylamin :



ist, resp. aus letzterem selbst durch Oxydation in schwefel-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 865, 464. Vorausgesetzt wird, dafs diesem Körper in Wirklichkeit obige Formel zukommt. Man vergleiche hierzu R. Nietzki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 224 ff.

wasserstoffhaltiger saurer Lösung in geringer Menge Methylenblau entsteht, ist von mir bereits früher mitgetheilt worden und zu gleicher Zeit hat E. Erlenmeyer*), kurz vorher R. Möhlau**) dieselbe Beobachtung gemacht.

Ich habe in dieser Bildungsweise des Methylenblaus einen weiteren Beweis für die von mir gegebene Constitutionsformel des Methylenblaus gesehen; es brauchen in obigen Verbindungen nur zwei Wasserstoffatome (je eines von jedem Benzolkern) gegen ein Schwefelatom ersetzt zu werden, damit Methylenblau resp. seine Leukobase resultire :

$$NH\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix} + H_2S + O_2 = NH\begin{matrix}C_6H_3{-}N(CH_3)_2\\S\\C_6H_3{-}N(CH_3)_2\end{matrix} + 2H_2O.$$

Auch R. Nietzki***) bespricht diese Bildung des Methylenblaus neuerdings. Er ist indessen der Ansicht, dafs die Umwandlung keine directe sei, dafs vielmehr zunächst das Grün unter dem Einflufs der Salzsäure, gegen die es ja sehr empfindlich ist, zerfalle in Amidodimethylanilin, Dimethylamin und Chinon, welch' ersteres dann mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid nach der Lauth'schen Reaction in Methylenblau übergehe.

Ohne mich der Möglichkeit, dafs diese Ansicht zutrifft, verschliefsen zu wollen, halte ich sie doch nicht für erwiesen. Der geringen Ausbeute entsprechend ist der Reactionsverlauf keinenfalls ein glatter und somit kann man auf ihn keine bestimmteren Schlüsse begründen.

Es ist auch versucht worden, den *Schwefel* in das Tetramethyldiamidodiphenylamin durch *directe Substitution* einzuführen; indessen enthielt die aus äquivalenten Mengen Schwefel und Tetramethylbase bei möglichst niedriger Temperatur ent-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2857.

) Daselbst **16, 2728.

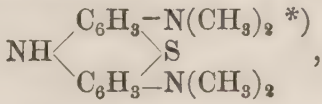
***) Daselbst **17**, 224.

standene Schmelze neben viel von letzterer unveränderter Base kein mit Sicherheit nachweisbares Leukomethylenblau. Entweder verläuft also die Reaction nicht in der gewünschten Richtung, oder aber die zunächst sich bildende Leukobase erleidet durch den Einflufs der hohen Temperatur (mindestens 210°) weitere Veränderung.

Dafs hingegen die fragliche Reaction sich beim Leukothionin (aus Diamidodiphenylamin) hat verwirklichen lassen, ist bereits oben besprochen worden, desgleichen die Thatsache, dafs p-Diamidodiphenylamin in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid nicht in Thionin verwandelt wird, vielleicht weil es von letzteren Agentien nach Art der Diamine angegriffen wird.

9) *Die Constitution des Methylenblaus*

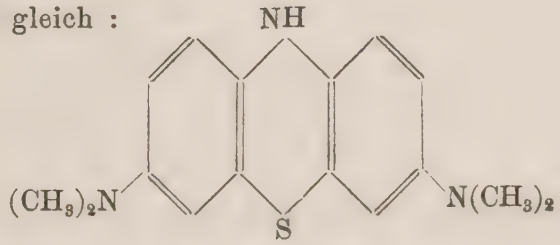
dürfte durch die mitgetheilten Untersuchungen als ermittelt zu betrachten sein. Das Leukomethylenblau ist Tetramethyl-p-diamidothiodiphenylamin oder Tetramethylleukothionin :



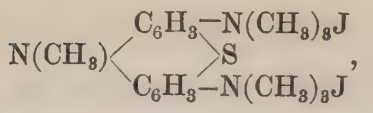
denn bei durchgreifender Methylirung geht es in dasselbe Pentamethylleukothionindijodmethylat über :

---

*) Nach S. 99 gleich :

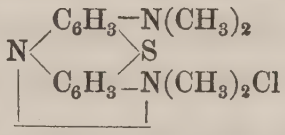


Bei dem Uebergang in den Farbstoff tritt Bindung der in Parastellung befindlichen betreffenden Stickstoffatome ein. Auch in den Triphenylmethanfarbstoffen stehen das mit einander sich verbindende Kohlenstoff- und Stickstoffatom in der Parastellung. Meines Wissens ist noch nicht besonders darauf hingewiesen worden, dafs in beiden Fällen hierbei eine *neue Ringschliefsung*, und zwar eines sechsgliedrigen Ringes, erfolgt.



welches auch aus dem Leukothionin selbst erhalten wird.

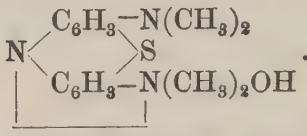
Der Uebergang in das salzsaure Methylenblau vollzieht sich durch Anlagerung von HCl an das Leukoblau und Abspaltung zweier Wasserstoffatome :



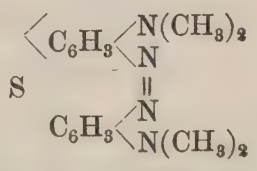
(salzsaures Methylenblau);

der Gedanke, bei der Farbstoffbildung werde ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe mit dem Imidwasserstoff zusammen abgespalten werden, mag zwar bei der Wahl des Namens „Methylenblau“ mit in Erwägung gekommen sein, ist aber meines Erachtens ebensowenig näher in Betracht zu ziehen, wie bei der Formulirung des Malachitgrüns oder des Krystallvioletts (Hexamethylrosanilinviolett), wie auch des Binschedler'schen Grüns.

Die freie Blaubase endlich erhält also die Formel :

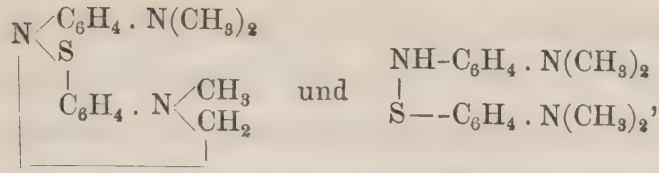


Was die früher aufgestellten Constitutionsformeln des Methylenblaus anbetrifft, so ist die z. B. von Koch gegebene Formel :



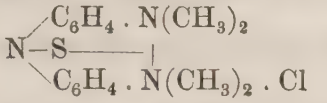
durch den Nachweis, dafs das Blau nur drei Stickstoffatome enthält, von selbst gefallen; aber auch die Formeln Erlenmeyer's*) für Blau und Leukoblau :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2857.

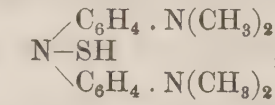


und

oder diejenigen, welche Möhlau*) anfangs aufgestellt hatte:



und



können nicht mehr in Betracht kommen, seit das Thiodiphenylamin als Muttersubstanz des Blaus erkannt ist; wie denn auch R. Möhlau später meine Auffassung acceptirt hat.

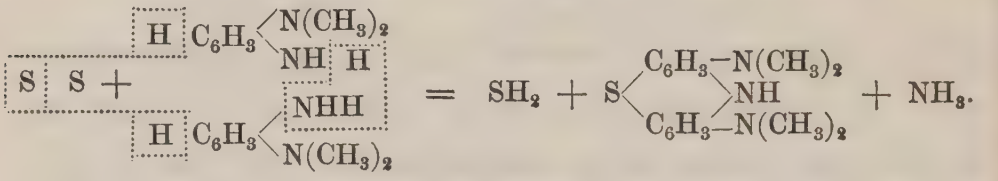
Damit fällt denn auch jene an sich mögliche, in den letzt besprochenen Formeln zum Ausdruck gelangte Anschauungsweise weg, als ob die Bindungsart des Schwefels durch den Uebergang der Leuko- in die Farbverbindung eine andere werde; er ist in den Farbstoffen wie in ihren Leukoproducten von gleicher, phenylsulfidartiger Bindung. Jener Uebergang ist derselbe wie im Binschedler'schen Grün und ähnlich demjenigen in den Triphenylmethanderivaten. Die fundamentale Wichtigkeit des Schwefels für das Zustandekommen des Farbstoffcharakters beruht mithin auf seinem blofsen Eintritt in das Diphenylamin; das entstehende Thiodiphenylamin ist das Chromogen, und durch den Eintritt der salzbildenden Gruppe entsteht der Farbstoff. Zu der Bedeutung dieses Farbstoffs mag auch der Umstand mitwirken, dafs die analogen schwefelfreien unbeständigen, leicht spaltbaren Derivate des Diphenylamins (soweit sie überhaupt schon Farbstoffe sind) durch die erneute Verkettung der Benzolkerne mittelst Schwefel so zu sagen festeres Gefüge des Moleculs und damit gröfsere Beständigkeit erhalten.

Wenn man nun die Frage in Betracht zieht, wie man sich den Mechanismus der Bildung des Methylenblaus aus dem

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2728.

p-Amidodimethylanilin nach der Lauth'schen Reaction zu denken habe, so steht man der Thatsache gegenüber, dafs das Diamin in der sauren Lösung durch die combinirte Wirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, unter Zusammentritt zweier Molecule geschwefelt wird, während gleichzeitig ein Molecul Ammoniak austritt, nach folgendem Schema :



Es ist nicht zu verkennen, dafs ein solcher Eintritt von Schwefel, der sich bei gewöhnlicher Temperatur und in ganz verdünnter Lösung vollzieht, nicht wohl als directe Substitution von H_2 durch S etwa in statu nascendi sich auffassen läfst, denn es ist mir keine Reaction bekannt, bei welcher nascirender Schwefel eine so energische Wirkungsweise ausübt.

Der im Folgenden wiedergegebene Erklärungsversuch des Reactionsmechanismus trägt dem Umstand Rechnung, dafs das Amidodimethylanilin in neutraler Lösung durch Eisenchlorid zu einem unbeständigen prächtig rothen Körper oxydirt wird, welcher durch HCl entfärbt und in saurer Lösung durch *sofortigen* Zusatz von H_2S in das Blau übergeführt wird (vgl. a. a. O. **16**, 1026).

Zu den 1,4-Diderivaten des Benzols (und Naphtalins) sind vielfach Substanzen bekannt, welche aus ihnen durch Austritt zweier Wasserstoffatome hervorgehen. So bildet das Hydrochinon : Chinon, das Diamidonaphtol : Diimidonaphtol; und die Chinonchlorimide, welche aus p-Diaminen oder p-Amidophenolen durch Chlorkalk resultiren, gehören in die gleiche Classe von Verbindungen. Durch Halogenwasserstoffsäuren werden diese Substanzen derart verändert, dafs unter Reduction Halogen in den Benzolkern eintritt; so entsteht aus Chinon gechlortes Hydrochinon, aus Chinonchlorimid gechlortes Amidophenol; z. B. :

$$C_6H_4\begin{cases}O\\|\\O\end{cases} + HCl = C_6H_3Cl\begin{cases}OH\\OH\end{cases}.$$

Das erwähnte rothe Oxydationsproduct des p-Amidodimethylanilins, welches schon von Wurster*) in Form des bromwasserstoffsauren und ferrocyanwasserstoffsauren Salzes untersucht worden ist, leitet sich von diesem gleichfalls durch Austritt zweier Wasserstoffatome ab, dürfte mithin auch eine Art Diimid sein :

$$C_6H_4\begin{cases}NH\\|\\N(CH_3)_2Br\end{cases},$$

bei dessen Zustandekommen der Wasserstoff eines Moleculs Bromwasserstoff mitwirken mufste.

Wenn auf diese Verbindung Schwefelwasserstoff in ähnlicher Weise wie nach Obigem Halogenwasserstoff auf Chinon einwirkte**), so würden die Amidgruppen regenerirt werden, während Schwefel an Stelle je eines Benzolkernwasserstoffatoms treten würde, und wenn sich dann gleichzeitig oder nachher noch Ammoniak abspaltete, so würde Leukomethylenblau resultiren :

$$\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2Cl\\|\\NH\end{cases}\\C_6H_4\begin{cases}NH\\|\\N(CH_3)_2Cl\end{cases}\end{matrix} + H_2S = S\begin{cases}C_6H_3-N(CH_3)_2\\NH\\C_6H_3-N(CH_3)_2\end{cases}, HCl + NH_4Cl.$$

Die directe Bildung von etwas Leukoblau beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Auflösung von Nitrosodimethylanilin würde alsdann auch erklärt sein; denn eine Verbindung vom angedeuteten Diimidcharakter würde als Zwischenproduct bei der Reduction des Nitrosodimethylanilins leicht auftreten können :

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2071.

**) Eine erneute Untersuchung des Verhaltens von Chinon gegen Schwefelwasserstoff möchte ich mir vorbehalten.

$$C_6H_4\overset{N(CH_3)_2}{NO} + HCl + 2H = C_6H_4\overset{N(CH_3)_2,HCl}{NH(OH)}$$
$$= C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2Cl\\ |\\ NH\end{cases} + H_2O.$$

10) *Ueber die medicinische Verwendbarkeit des Methylenblaus* mögen hier einige kurze Angaben Platz finden *).

1) Das Methylenblau ist ein wichtiges bacterioskopisches Reagens; nach Ehrlich **), Koch u. A. ist es insbesondere für Trockenpräparate der Mehrzahl der sonst verwendungsfähigen Farbstoffe überlegen. Die Bacillen der Tuberculose z. B., des Rotz und der Cholera wurden zunächst mit Hülfe von Methylenblau aufgefunden.

2) Es ist sehr geeignet, ein Mafs der Reductionskraft des Organismus abzugeben. Dreser ***) und Ehrlich haben gleichzeitig gefunden, dafs das Methylenblau in den Parenchymen des Körpers in das Leukoproduct umgewandelt wird und hieraus ergiebt sich aufs neue die eminente Reductionsfähigkeit gewisser Parenchyme (z. B. der Niere).

3) Ehrlich hat gefunden, dafs bei Injectionen von Methylenblaulösungen sich bei höheren Thieren die peripheren Endigungen der sensiblen Nervenfasern intensiv färben, und

---

*) Ich verdanke dieselben zu grofsem Theil der freundlichen Mittheilung des Herrn Prof. Dr. P. Ehrlich in Berlin.

**) Zur biologischen Verwerthung des Methylenblaus, von P. Ehrlich, Centralbl. f. d. medic. Wissensch. 1885, Nr. 8 und 10. Vgl. weiter : Zeitschr. f. klin. Med. II, Heft 3.

***) „Histochemisches zur Nierenphysiologie", von Dr. H. Dreser, Zeitschr. f. Biologie 1885, 41. Aus seinen Versuchen ist z. B. Folgendes hervorzuheben. Wird eine $^1/_2$- bis 1 procentige Lösung von Methylenblau in das Lymphgefäfssystem (Lymphsäcke) der Frösche injicirt, so enthält nachher der Harn eine ganz beträchtliche Menge Leukomethylenblau (seine höchstens schwach bläuliche Farbe wird durch Eisenchlorid dunkelblau). Die Reduction erfolgt in saurer Lösung, also nicht im Blut oder der Lymphe, sondern in der Niere.

dafs es auf diesem Wege möglich ist die letzten Verzweigungen der Fasersysteme so zu sagen in noch lebendem Zustande zu untersuchen.

11) *Methylenroth.*

Bei der Bereitung des Methylenblaus nach dem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik entsteht, wie schon in der Patentschrift angegeben worden ist, neben diesem Farbstoff eine gleichfalls schwefelhaltige Verbindung von prächtig rother Farbe, das Methylenroth. Ihre Anwesenheit erkennt man schon durch Auftropfen der gemischten Lösung auf Fliefspapier : rings um den scharf begrenzten centralen von Methylenblau herrührenden Fleck sieht man eine rosarothe Zone. Beim Aussalzen des Methylenblaus bleibt es in den Mutterlaugen und kann aus diesen durch Eindampfen u. s. w. gewonnen werden. Nach gütiger Privatmittheilung des Herrn Dr. Caro, der mir eine kleine Menge dieser Verbindung zur Verfügung stellte, ist es zur Bereitung gröfserer Mengen empfehlenswerth die oben erwähnte Lauge mit roher Carbolsäure zu extrahiren; durch Alkohol plus Aether wird alsdann aus letzterer ein rothes Oel abgeschieden, welches durch erneute Behandlung mit Alkohol und Aether in krystallinische Form übergeführt wird. Die Verbindung läfst sich aus Alkohol in schönen kleinen grün glitzernden Prismen krystallisirt erhalten. Auch in Wasser ist sie leicht, in Aether nicht löslich. Ihre wässerige wie alkoholische Lösung besitzen eine prächtige feurig purpurne Farbe.

Sie ist durch zwei Umstände besonders interessant : durch ihren hohen Schwefelgehalt und durch ihre aufserordentliche Empfindlichkeit gegen Alkalien bei grofser Beständigkeit gegen Säuren (selbst kochende Salzsäure wirkt nicht ein).

Was den Schwefelgehalt anbetrifft, so hat Koch, der bereits diese Verbindung etwas näher untersucht hat, nachge-

wiesen, dafs in ihr auf C_{16} *vier* Atome Schwefel vorhanden sind. Er hat für das Chlorzinkdoppelsalz derselben die Formel:

$$C_{16}H_{18}N_4S_4, 2\,HCl, ZnCl_2 + 2\,H_2O$$

aufgestellt. Der Schwefelgehalt ist also etwa viermal so grofs als der des Methylenblaus.

Die im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik (nach gütiger Privatmittheilung) ausgeführte Untersuchung hat für die mittelst Carbolsäure dargestellte Verbindung, welche zinkfrei ist, die mit obiger correspondirende Formel:

$$C_{16}H_{18}N_4S_4, 2\,HCl$$

ergeben, zu welcher auch einige von mir ausgeführte Analysen stimmen, so dafs diese Formel als feststehend betrachtet werden darf.

Durch Jodkalium wird aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes das jodwasserstoffsaure Salz ausgefällt, welches aus viel heifsem Wasser in dicken Nadeln oder Prismen krystallisirt.

Höchst auffallend ist das Verhalten dieses Methylenroths gegen Alkali: schon durch sehr geringe Mengen fixen Alkalis, Ammoniaks, durch kohlensaures, selbst essigsaures und phosphorsaures Natron wird die rothe Lösung entfärbt und Säurezusatz stellt alsdann die rothe Farbe nicht wieder her. Hingegen wird durch Zusatz eines Oxydationsmittels zu dieser Lösung, zumal nach voraufgegangener Reduction, ein dem Methylenblau ähnlicher Farbstoff gebildet (s. u.).

Durch Zink und Salzsäure oder Zinnchlorür wird die rothe Lösung gleichfalls, und zwar unter Schwefelwasserstoffentwicklung, entfärbt; die reducirte Lösung giebt mit Eisenchlorid einen dem Methylenblau ähnlichen Farbstoff und, falls schwefelwasserstoffhaltig, aufserdem wieder Methylenroth.

Die wenigen zur Verfügung stehenden Gramme dieser räthselhaften Verbindung liefsen eine ausführliche Untersuchung und Ermittelung der Constitution nicht zu; immerhin mögen

hier einige weitere Beobachtungen mitgetheilt werden, welche bei künftigen Untersuchungen vielleicht von Nutzen sein können.

Zur Entfärbung der neutralen Rothlösung sind bei einer Verdünnung von 1 : 1000 etwa 6 (bis 6,4) Molecüle NaOH erforderlich. Die Endreaction ist etwas gestört durch das Auftreten einer schwach bläulichen Färbung und Spuren eines dunklen Niederschlags.

Beim Kochen mit Zinnchlorür sind von letzterem annähernd 4 Molecüle zu Entfärbung erforderlich; es entweicht viel Schwefelwasserstoff und es werden sehr geringe Mengen Zinnsulfid gebildet.

Wird die saure Lösung unter Erwärmen mit Zink reducirt, dies sofort nach eingetretener Entfärbung durch besondere Vorrichtung ohne Oeffnen der Flasche aus der Lösung herausgezogen und der entweichende Schwefelwasserstoff quantitativ durch Einleiten in arsenigsaures Natron bestimmt, so zeigt sich, dafs etwa 21,6 pC. Schwefel aus dem Methylenroth abgespalten worden sind, was $2^1/_2$ Atomen oder 62,5 pC. des Gesammtschwefels entspricht. — Bei weiterer Einwirkung des Zinks scheint erneute Schwefelwasserstoffbildung einzutreten. —

Wenn man durch Ammoniakzusatz das Methylenroth zerstört, so wird eine gelblich gefärbte Base gebildet, welche sich aus concentrirterer Lösung in Flocken abscheidet und durch Aether leicht aufgenommen wird. Dieselbe ist auch in Alkohol leicht löslich und wird aus der Lösung durch Wasser gefällt.

Die ammoniakalisch-wässerige Lösung enthielt (nach Ausäthern genannter Base) 12,40 pC. Schwefel des Methylenroths, gleich 45 pC. der der Totalmenge; sehr wahrscheinlich sind also durch das Ammoniak zwei Atome Schwefel aus dem Methylenroth abgespalten worden. In welcher Form, kann nicht angegeben werden; weder Schwefelwasserstoff noch

schweflige oder Schwefelsäure sind in der Lösung nachweisbar.

Die gelbliche Base bildet ein sehr zerfliefsliches, kaum gefärbtes salzsaures Salz. Sie steht zum Methylenroth offenbar noch in näherer Beziehung : wenn man sie in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid versetzt, so entsteht neben Methylenblau (oder wenigstens einem ähnlichen Blau) viel Methylenroth; auch ohne Schwefelwasserstoff wird durch $FeCl_3$ neben Blau unter Umständen allmählich dies Roth (oder eine ähnliche, auch durch Alkali sich entfärbende Verbindung) *) erzeugt, und wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Zink reducirt, so entsteht eine farblose leicht oxydirbare Base, deren mit viel Schwefelwasserstoff versetzte Lösung mit Eisenchlorid reichlich Methylenroth regenerirt, ohne dafs gleichzeitig auch Blau entstünde.

Aus der obigen ammoniakalisch-wässerigen Lauge entsteht nach dem Ansäuern durch Oxydation auch bei H_2S-Gegenwart weder Blau noch Roth mehr.

In der Technik wird die saure Lösung des Roth durch Zinkstaub reducirt **) und mit Eisenchlorid versetzt, wodurch neue Mengen blauen Farbstoffs resultiren. Ich habe nicht specieller untersucht, ob letzterer mit dem Methylenblau identisch ist, möchte aber aus verschiedenen Gründen fast eher das Gegentheil annehmen. Eine Reciprocität ist keinen Falls zwischen beiden Verbindungen vorhanden, denn Leukomethylenblau bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung

---

*) Die direct mit Alkali, dann mit Salzsäure und Eisenchlorid versetzte Rothlösung giebt neben Blau ein violettliches Braun, vielleicht von Chinoncharakter; es dürfte aus derjenigen Substanz entstehen, welche bei gleichzeitiger H_2S-Gegenwart Roth liefert.

**) Ohne Reduction entsteht zwar auch Blau, aber in entschieden geringerer Menge.

mit Eisenchlorid oxydirt ergiebt nur Blau, keine Spur Methylenroth.

Sechster Abschnitt: Ueber die bei kürzerer Einwirkung von Alkali auf Methylenblau entstehenden Producte, Methylenviolett und Methylenazur *).

Das Verhalten einer kalten verdünnten Methylenblaulösung gegen concentrirtes Kali ist bereits S. 144 besprochen worden.

Bei Verwendung verdünnteren Kalis vermag man leicht einen Punkt zu treffen, bei welchem das Alkali in der Lösung des Blaus anscheinend momentan keine Veränderung verursacht; nach kurzem Stehen aber entsteht alsdann ein Niederschlag, dessen Reactionen von denjenigen des Methylenblaus bereits verschieden sind. Selbst Ammoniak wirkt auf die wässerige Blaulösung bald verändernd ein. Die Veränderung giebt sich aufser durch die S. 145 beschriebene Weise auch dadurch kund, dafs die durch Zusatz von Ammoniak einerseits, von Salzsäure anderseits zur wieder neutralisirten und bis zur Durchsichtigkeit verdünnten Lösung, resp. zur Lösung der gebildeten Abscheidung entstehenden blauen Färbungen nicht gleiche Nuance zeigen, sondern in saurer Lösung blauer als in alkalischer (die mehr violett ist) erscheinen. Die beschriebenen, bei Verwendung verdünnten Alkalis, sei es durch längeres Stehen oder durch Aufkochen der Lösung entstehenden Fällungen sind schon durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser leicht von der wirklichen Base des Methylenblaus zu unterscheiden.

Die Auscheidung, welche durch Zusatz von z. B. 300 g Kali zur heifsen Lösung von 340 g Methylenblau in 17 Liter Wasser und kurzes Aufkochen, wobei Geruch nach Dimethyl-

*) Vgl. A. Simon, Inauguraldissertation, Zürich 1885.

amin auftritt, erhalten wird, ist ein Gemenge verschiedener Substanzen; es konnten darin nachgewiesen werden: 1) eine im Folgenden als Methylenviolett, 2) eine als Methylenazur bezeichnete Verbindung, 3) Leukomethylenblau, dem möglicherweise auch die Leukoverbindungen der beiden anderen Körper beigemischt sind.

Es sind vielfach Versuche gemacht worden, diese Verbindungen von einander zu trennen, zumal mir durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Caro, auf dessen Veranlassung Herr Dr. Riedel im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik gröfsere Quantitäten rohen Methylenvioletts und -azurs dargestellt hat, das Material in reichlicher Menge zur Verfügung stand. Allein die Reinigung des Methylenazurs scheiterte an der Unmöglichkeit, es von (Leuko-) Methylenblau zu trennen, die des Methylenvioletts daran, dafs es nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

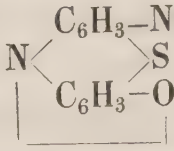
Zur Darstellung obiger Verbindungen wurde daher schliefslich ein anderer Weg eingeschlagen, der auf der Beobachtung beruhte, dafs eine wässerige Lösung der *freien Methylenblaubase* beim Kochen sich verändert und ein krystallisirtes Product ausscheidet.

Demgemäfs wurden z. B. dreimal 20 g krystallisirten jodwasserstoffsauren Methylenblaus (bei späteren Darstellungen auch reines salzsaures Salz) in drei Kolben mit je 4 Liter Wasser erhitzt, und in die filtrirten und nunmehr lauwarmen (bei Verwendung salzsauren Salzes kalten) Lösungen frisch gefälltes Silberoxyd (bereitet aus je 17 g $AgNO_3$, welche dem Zweifachen der Theorie entsprechen) unter andauerndem Schütteln eingetragen; zu den vereinigten und auf etwa 14 Liter verdünnten Lösungen wurde schliefslich nochmals das Silberoxyd aus 25 g Nitrat hinzugesetzt. Das jodfreie Filtrat wurde in mehreren grofsen Kolben erhitzt und $^1/_2$ bis $1\,^1/_2$ Tage im Sieden erhalten. Schon nach kurzem Sieden erfüllten sich

die Lösungen mit prächtigen grünglitzernden Krystallblättchen von Methylenviolett, während die entweichenden Wasserdämpfe stark alkalisch (durch Dimethylamin, s. u.) reagirten. Die eingekochten Laugen enthielten nur noch wenig dieses Methylenvioletts neben viel Methylenazur (vgl. hierzu indefs S. 178). Leukobase war in ihnen nicht nachzuweisen. Hingegen war mit dem gebildeten Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd sowohl ein wenig Farbstoff als Leukobase in fein vertheilter Form niedergeschlagen, letztere in so reichlicher Menge, dafs beim Ausziehen des Niederschlags mit verdünnter Salzsäure eine farblose Lösung resultirte *), welche die Leukoverbindungen beider Farbstoffe, aber kein Leukomethylenblau mehr, enthielt.

Nur das direct in krystallisirter Form resultirende Methylenviolett konnte durch weitere Verarbeitung in chemisch-reiner Form gewonnen werden; hingegen wurde das bei der unten beschriebenen Trennung vom Methylenazur resultirende rohe Methylenviolett, obwohl es alle Eigenschaften des reinen zu besitzen schien, bei allen Reinigungsversuchen nur in amorpher Form erhalten.

1) *Methylenviolett oder Dimethylthionolin* **),



Die oben erwähnten beim Kochen ausgeschiedenen Krystallblättchen des Methylenvioletts, welche noch mit amorphen Producten und Silberverbindung verunreinigt sind, werden mit

*) Worauf es beruht, dafs hierbei völlige Reduction zur Leukoverbindung erfolgte, während doch kein Reductionsmittel zugegen ist, konnte nicht ermittelt werden.

**) Vgl. Abschnitt 9, Thionolin.

viel heifsem Alkohol wiederholt ausgekocht und aus demselben Lösungsmittel mehrfach umkrystallisirt. Das Methylenviolett schiefst dabei in prächtig langen Nadeln an, während in den Mutterlaugen ziemlich viel amorphes oder undeutlich krystallisirtes Product hinterbleibt.

Die Analysen (Lazarus) haben die Formel $C_{14}H_{12}N_2SO$ ergeben.

1. 0,1314 g bei 100° getrocknet gaben 0,3155 CO_2 und 0,0569 H_2O.
2. 0,1467 g gaben 15,0 cbcm Stickstoff bei 755 mm Bar. und + 26,2°.
3. 0,2431 g gaben 23,0 cbcm Stickstoff bei 740,5 mm Bar. und + 13,5°.

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	65,63	65,48	—	—
H	4,69	4,81	—	—
N	10,94	—	11,26	10,86.

Die Bildung einer Substanz $C_{14}H_{12}N_2SO$ aus dem Methylenblau ist sehr einfach zu verstehen. Nach weiter unten mitzutheilenden Thatsachen werden durch längeres Kochen des Methylenblaus mit Alkali die *beiden* Dimethylamidogruppen gegen Sauerstoff, resp. Hydroxyl ausgetauscht, indem Thionol entsteht. Wenn diese Reaction nur bis zur Hälfte verläuft, so mufs man ein Zwischenglied von der Formel $C_{14}H_{12}N_2SO$ erwarten, nach der Formel :

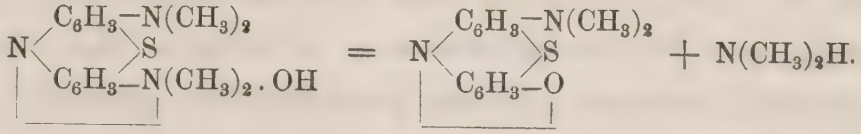
$$C_{16}H_{18}N_3S(OH) = C_{14}H_{12}N_2SO + NH(CH_3)_2.$$

Dafs in der That bei der Bildung des Methylenvioletts Dimethylamin entsteht, ist besonders nachgewiesen worden; die aus der kochenden Lösung (von Methylenblau + Kali, oder von freier Blaubase) entweichenden alkalischen Dämpfe wurden in Salzsäure geleitet und die übergegangene Base ins Platindoppelsalz übergeführt, welches in den prächtigen fast zolllangen dicken Prismen des Dimethylaminsalzes anschofs und nur ganz wenig Platinsalmiak enthielt.

0,2348 g gaben 0,0927 Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	39,02	39,48.

Da die Substanz kein Phenol ist, so kann sie kein durch Ersatz von $N(CH_3)_2$ gegen HO eingetretenes Hydroxyl enthalten; es mufs also an Stelle des Complexes $= N(CH_3)_2OH$ ein Sauerstoffatom getreten sein, und demnach die Verbindung die oben gegebene Constitutionsformel besitzen und nach folgender Gleichung entstehen :



Mit dieser Constitutionsformel steht der Umstand in vollkommenster Uebereinstimmung, dafs das *Leukomethylenviolett alkalilöslich* ist und also *Phenolcharakter* besitzt. Es läfst sich nicht aus der Lösung in fixem Alkali, wohl aber aus der ammoniakalischen Lösung (die man leicht durch Erwärmen des Farbstoffs mit etwas verdünntem Alkohol und Schwefelammonium erhält) durch Aether extrahiren. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen weifsen Blättchen oder Nädelchen. Seine saure Lösung ist — wie die der übrigen Farbstoffe — leidlich beständig, die alkalische ist aber die denkbar energischste Küpe und absorbirt äufserst schnell Sauerstoff unter *Abscheidung* des (alkaliunlöslichen) Violetts. Daher beobachtet man beim Durchschütteln der (farblosen) ätherischen Lösung mit ein wenig verdünnter Kalilösung sofort starke Oxydation unter Violettfärbung, während sich der Aether himbeerroth färbt.

Das Methylenviolett ist in kaltem Wasser äufserst wenig, auch in heifsem nur schwer mit blauer Farbe und braunrother Fluorescenz löslich, und krystallisirt daraus in Nädelchen. In Alkohol löst es sich mehr mit violetter Farbe und prachtvoller rothbrauner Fluorescenz; gleichfalls prächtige Fluorescenz zeigen die (roth gefärbten) Lösungen in Aceton oder beson-

ders Chloroform; in Aether ist es sehr wenig mit himbeerrother Farbe und schöner Fluorescenz löslich; desgleichen sind die Lösungen in Benzol (welches nur sehr wenig aufnimmt), Ligroïn und Cumol himbeerroth bei schwacher rother Fluorescenz; in Anilin löst es sich *leicht* mit violettrother Farbe und blauem Ablauf ohne nennenswerthe Fluorescenz. Aus Cumol krystallisirt es in derben Nadeln.

Die concentrirtere Lösung in Salzsäure ist schmutzig roth (zumal bei Gaslicht) gefärbt und wird bei zunehmender Verdünnung mit Wasser grauviolett, schliefslich blau; durch concentrirte Salzsäure wird sie gleichfalls blau gefärbt. Eine sehr verdünnte Lösung in schwacher Salzsäure ist grauviolett und wird durch Ammoniak reinblau. Die letztere blaue Färbung ist von der unzersetzten Methylenblaus im Ansehen nicht zu unterscheiden, leicht aber durchs Spectroskop (s. f. S.)

Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit violettblauer (nicht grüner) Farbe, wie denn überhaupt die weiter unten beschriebenen sauerstoffhaltigen Farbstoffe (z. B. Oxy-, Dioxythiodiphenylimid) in Schwefelsäure blaue Färbung zeigen.

Das *salzsaure Salz* wird durch Krystallisiren der völlig reinen Methylenviolettbase aus verdünnter Salzsäure leicht in prächtigen centimeterlangen sehr dünnen schwarzen schwach grünlich glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten (Lazarus). Es ist in der warmen Säure ziemlich leicht, in kalter verdünnter Salzsäure fast gar nicht löslich (Unterschied von HCl-Methylenblau oder -azur). Seine wässerige Lösung färbt Seide wie Baumwolle violett, etwas blauer als Thionin, und mit einem Stich ins Graue.

0,1150 g bei 70° getrocknet gaben 0,2411 CO_2 und 0,0490 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2SO,HCl$	Gefunden
C	57,46	57,17
H	4,44	4,73.

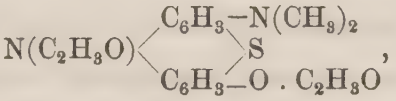
Absorptionsspectrum des salzsauren Methylenvioletts :

a) dickere Schicht : Roth bis $\lambda = 650$ hell, viel heller wie bei Methylenblau, Andeutung von Grün, $\lambda = 450$ bis 405 mäfsig durchgelassen; b) mitteldicke Schicht : von λ 650 bis 530 stark absorbirt, desgleichen schwach λ 485 bis 455; c) dünne Schicht : von $\lambda = 650$ bis 625 schwacher, von 600 bis 570 stärkerer Streifen, 485 bis 455 kaum mehr absorbirt. — Das freie Methylenviolett zeigt ein ähnliches Spectrum, nur ist jetzt umgekehrt der linke Streifen der weit dunklere. Vgl. d. Tafel und Abschnitt 10.

Das *Jodid* und *Chromat* des Methylenvioletts sind den entsprechenden Verbindungen des Methylenblaus ähnlich, aber in heifsem Wasser ungemein schwer löslich.

Das *salzsaure Leukomethylenviolett* ist krystallisirbar.

Aus dem Leukomethylenviolett erhält man durch Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung, wohl *Diacetylleukomethylenviolett :*



als weifse, amorphe, dem Acetylleukomethylenblau ähnliche, sich an der Luft langsam grauviolett bis bräunlich färbende, in verdünnten Alkalien unlösliche, in Säuren lösliche Verbindung. Weil sie nicht krystallisirt erhalten werden konnte, unterblieb eine Analyse.

2) *Methylenazur.*

Das andere oben erwähnte Zersetzungsproduct des Methylenblaus durch Alkalien resp. der freien Blaubase durch Wasser, das Methylenazur, hinterbleibt, nachdem der gröfste Theil des Methylenvioletts bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode durch Kochen abgeschieden, neben einem Rest des letzteren Farbstoffs in den Mutterlaugen. Die Trennung beider Körper hat sich nach mancherlei Versuchen am sichersten darauf begründen lassen, dafs das Leukomethylen-

azur in Alkalien unlöslich, das Leukoviolett hingegen (als Phenol) alkalilöslich ist.

Die Mischungen der Farbstoffe, resp. ihrer Leukoverbindungen, wurden in wässeriger, möglichst wenig überschüssige Salzsäure enthaltender, heifser Lösung mit einer freies Alkali enthaltenden alkalischen filtrirten Zinnchlorürlösung bis zur völligen Reduction und stark alkalischen Reaction versetzt. Es wurde dann das halbe Volum warmer Alkohol zugegeben, gut verstopft und unter Wasserstoffverschlufs erkalten gelassen. Das ursprünglich feinschlammig ausgeschiedene Leukoazur — welches sich bei Alkoholzugabe nicht völlig zu lösen braucht — krystallisirt gröfstentheils beim Erkalten aus und ist nunmehr filtrirbar und auswaschbar. (Man wäscht mit schwach alkalischem zinnchlorürhaltigem, zuletzt mit reinem Wasser aus.) Die Filtration der Lösungen wurde in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt, in der Art, dafs sie durch Wasserstoffdruck in einen Trichter übergeleitet wurden, der unten Glaswolle auf einem Drahtconus enthielt, und der mit einer aufgeschliffenen Glasplatte bedeckt war. Letztere war in der Mitte durchbohrt und enthielt einen Kautschukstopfen mit drei Oeffnungen; durch die zwei kleineren trat der Wasserstoff ein und aus, die dritte nahm das Zuflufsrohr für die Lösung auf. Dieser Apparat hat sich bei wiederholten Darstellungen, auch analoger Art, z. B. Filtriren des Leukothionins, sehr bewährt.

Der abfiltrirte Rückstand besteht aus fast vollkommen reinem Leukomethylenazur; Reste desselben sind neben Leukoviolett in der Lösung enthalten, daraus aber nicht mehr mit Vortheil zu gewinnen *).

---

*) Zur Trennung geringer Mengen von Methylenazur und -violett kann man die alkalische reducirte Mischung mit Aether ausschütteln; trägt man Sorge, dafs durch kräftiges Durchschütteln

Das abfiltrirte Leukomethylenazur wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Eisenchlorid unter Vermeidung eines Ueberschusses (Tüpfelprobe) oxydirt und mit Kochsalz durchgerührt. Der gebildete Farbstoff scheidet sich (theilweise auch ohne Kochsalzzusatz) in schlammiger brauner Form, gelegentlich auch in nadel- bis haarförmigen Gestalten, ab. Nach dem Filtriren und möglichst vollkommenen Auswaschen mittelst Kochsalzlösung wurde derselbe wieder in Wasser gelöst und erneut mit Kochsalz gefällt (die Aussalzung war hierbei unvollständiger als beim ersten Mal). Da die Reindarstellung sowohl des salzsauren Salzes wie des Chlorzinkdoppelsalzes in krystallisirter Form Schwierigkeiten bot, so wurde die wässerige Lösung des Farbstoffs mit ein paar Tropfen Salzsäure und mit überschüssigem Jodkalium versetzt und so das jodwasserstoffsaure Salz fast quantitativ ausgefällt, dieses sodann wiederholt aus heifsem Wasser (unter Zugabe von wenig Jodkalium, freier Jodwasserstoffsäure und einem Tropfen schwefliger Säure) umkrystallisirt. Man erhält es so in feinen grünglitzernden dünnen Nadeln, die beim Zerreiben lebhaften Messingglanz annehmen.

1. 0,2208 g bei 110° bis zur Constanz getrocknet gaben 0,3539 CO_2 und 0,0815 H_2O.
2. 0,2417 g (110°) gaben 0,3924 CO_2 und 0,0919 H_2O.
3. 0,1968 g (90°) „ 0,3184 „ „ 0,0722 „
4. 0,1422 g (110°) „ 0,2286 „ „ 0,0480 „
5. 0,2472 g (110°) „ 20,75 cbcm Stickstoff bei 754 mm Bar. und + 11°.
6. 0,1852 g (110°) gaben 15,3 cbcm Stickstoff bei 746,5 mm Bar. und + 15°.
7. 0,1449 g (110°) gaben 12,25 cbcm Stickstoff bei 750 mm Bar. und + 13°.

---

die trotz überschüssigen Reductionsmittels nicht zu vermeidende partielle Oxydation wieder rückgängig gemacht wird, so befindet sich das Leukoazur in der ätherischen, das Leukoviolett in der wässerig-alkalischen Lösung.

8. 0,2955 g (110°) gaben 0,1460 AgJ + 0,006 Ag.
9. 0,2210 g (110°) „ 0,1090 „ + 0,0045 „
10. 0,2649 g (110°) „ 0,1313 „ + 0,0051 „ *).

	jodw. Methylenblau	Berechnet für	
	$C_{16}H_{18}N_3SJ$	$C_{14}H_{14}N_3SJ$	$C_{16}H_{18}N_3SJO_2$
C	46,72	43,86	43,34
H	4,38	3,65	4,06
N	10,21	10,97	9,48
S	7,75	8,36	7,22
J	30,94	33,16	28,68.

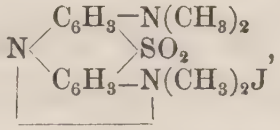
	Gefunden									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
C	43,71	44,34	44,12	43,80	—	—	—	—	—	—
H	3,73	4,23	4,08	3,75	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	9,93	9,51	9,71	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
J	—	—	—	—	—	—	—	29,06	28,86	29,03.

Die mitgetheilten Analysen erlauben kaum einen anderen Schlufs, als dafs das Methylenazur ein Oxydationsproduct des Methylenblaus ist und aus diesem durch Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen entsteht. Es ergiebt sich dies auch daraus, dafs um so mehr Azur entsteht, je mehr überschüssiges

*) Die Analysen 4, 7, 8 bis 10 rühren von Herrn Dr. Lazarus, die anderen von Herrn Simon her. Die zu ersteren dienende Substanz war aus der zu letzteren verwendeten durch erneutes Umkrystallisiren dargestellt. Anfänglich hatte Herr Simon (vgl. dessen Inauguraldissertation) einen höheren Jodgehalt (32,45; 32,78 pC.) gefunden, weshalb derselbe nicht die hier besprochene, sondern die Formel $C_{14}H_{14}N_3SJ$ in Betracht gezogen hat. Die Analyse 10 ist durch Glühen mit Kalk (Correctur 0,0017 g AgCl), die Analysen 8 und 9 in der Art ausgeführt worden, dafs die Substanz in einem Silbertiegel in heifsem Wasser gelöst, mit überschüssiger aus metallischem chlorfreien Natrium dargestellter Natronlauge versetzt und nach dem Eindampfen bis zur Verkohlung der abgeschiedenen Base, aber nicht bis zum Glühen erhitzt wurde. Alsdann wurde mit Wasser extrahirt und die Bestimmung wie üblich vorgenommen.

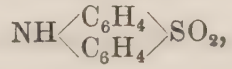
Silberoxyd bei der Darstellung verwendet worden ist. Bei Anwendung von $^{11}/_{10}$ (statt, wie oben, des zwei- bis dreifachen) der berechneten Menge Silberoxyd erhält man nur geringfügige Mengen desselben. Auch das Auftreten von Leukoverbindung, das oben beschrieben wurde, ist nun erklärbar; es vermag sich offenbar unter den betreffenden Bedingungen ein Theil der Blaubase unter Reduction eines anderen Theils ihrer selbst zu oxydiren.

Die Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff seitens des Methylenblaus ist eine überraschende Reaction. Da an directe Hydroxylirung der Benzolkerne, oder an eine Veränderung der dimethylirten Amidogruppen kaum gedacht werden kann, und ferner wegen der Existenz einer Leukoverbindung der Sauerstoff in dieser nicht andersartig gebunden sein kann als im Methylenazur selbst, so bleibt kaum eine andere Annahme, als dafs der Schwefel die beiden Sauerstoffatome gebunden habe, und so ein *Sulfon* des Methylenblaus :



entstanden sei. Alsdann ist auch die selbstständige Existenz des Leukomethylenazurs neben Leukoblau verständlich, denn Sulfone werden durch nascirenden Wasserstoff nicht in Sulfide verwandelt.

Es liegt somit ein ganz eigenartiger Farbstoff vor, der sich anscheinend nicht von Thiodiphenylamin, sondern von dem leider bisher nicht dargestellten Sulfon desselben :



ableitet. Nach dieser Annahme könnte letzteres ebensowohl Muttersubstanz einer ganzen Reihe von Farbstoffen sein wie das Thiodiphenylamin. Weitere Untersuchungen in dieser

Richtung sind noch nicht angestellt worden, dürften aber vielleicht manches Neue erschliefsen *).

Das oben beschriebene Jodid ist, zumal in sehr verdünnter wässeriger Lösung, dem jodwasserstoffsauren Methylenblau sehr ähnlich, davon aber doch schon dadurch leicht zu unterscheiden, dafs es in reinem Wasser weit löslicher als jenes ist, und dafs die etwas concentrirtere Lösung, zumal in der Wärme, weit violetter, bei künstlichem Licht sogar vollkommen violettroth mit Blauablauf ist. Dem entsprechend zeigt die verdünnte Lösung deutlich rothe Fluorescenz. Der charakteristischste Unterschied ist der folgende : schon ganz verdünnte Lösungen von fixem Alkali bewirken in der neutralen Lösung des Salzes momentan einen vollkommenen Farbenumschlag; bei selbst sehr verdünnten Lösungen entsteht dabei ein Niederschlag der freien Farbbase, und nur bei äufserst verdünnten helldurchsichtigen Lösungen zeigt sich der Farbenumschlag nicht, weil alsdann die Farbbase gelöst bleiben kann.

Im Uebrigen ist die freie Farbbase nur umständlich in etwas gröfserer Menge rein zu gewinnen, weshalb auf eine Isolirung derselben verzichtet wurde. Beim Abfiltriren verstopft sie schnell die Poren der Filter und geht beim Auswaschen sehr beträchtlich in Lösung. Anscheinend verbindet sie sich leicht mit Kohlensäure; jedenfalls ist das durch Oxydation des Leukoazurs an der Luft entstehende Product kohlensäurehaltig, und die beim Auswaschen abfliefsende Lauge wird durch verdünntes Natron wieder gefällt. Die ätherische Lösung der Base ist hellscharlachroth gefärbt, die alkoholische violettroth. Durch Schwefelammonium u. s. w. wird leicht die Leukobase gebildet, welche aus der ammoniakalischen

*) Bezüglich eventuell analoger Verhältnisse beim Thionin vgl. S. 197.

Lösung auch nach Zusatz fixen Alkalis durch Aether extrahirt wird und aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt. Im Uebrigen zeigt die Leukobase die völligste Aehnlichkeit mit dem Leukomethylenblau, so z. B. bezüglich ihrer Oxydirbarkeit in einer NH_3-Atmosphäre.

Das *salzsaure Methylenazur* ist in Wasser sehr leicht (weit leichter als salzsaures Blau) löslich und kann daher nur schwierig in Nädelchen krystallisirt resp. aschenfrei erhalten werden. Es bildet eine dunkle, nach dem Zerreiben messingglänzende Masse und färbt Seide prächtig blau, kaum vom Methylenblau zu unterscheiden.

Eine Verbrennung gab Zahlen, welche unter Berücksichtigung des Aschengehalts zur Formel $C_{16}H_{18}N_3SO_2Cl$ leidlich stimmen (gefunden C 55,26, H 4,61 pC.; berechnet C 54,7, H 5,2 pC.). Durch Salzsäure wird es aus der wässerigen Lösung nicht ausgefällt; in concentrirter Salzsäure löst es sich mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mehr violettlich, bei ganz starker Verdünnung wieder blau wird. *Concentrirte Schwefelsäure* löst es mit grüner Farbe, die beim Verdünnen blau wird.

Absorptionsspectrum des salzsauren Methylenazurs: a) dickere Schicht: Roth $\lambda > 700$ sehr schwach sichtbar, desgleichen λ 475 bis 415 schwach sichtbar; das Andere, auch Ultraviolett, dunkel; b) mittlere Dicke der Schicht: Roth bis 665 relativ dunkel sichtbar, 665 bis 550 absorbirt; c) dünne Schicht: zwei Absorptionsstreifen um $\lambda = 650$ und 600. Vgl. die Tafel.

Beim Kochen von salzsaurem Methylenazur mit mäfsig concentrirter Natronlauge tritt allmählich Zersetzung unter Dimethylaminabspaltung ein. Nach 4 bis 5 Stunden war Leukoverbindung in grofser Menge in der Flüssigkeit nachweisbar.

Das schon besprochene jodwasserstoffsaure Salz wird auch aus seiner wässerigen Lösung durch Jodkalium qualitativ gefällt.

Das Chlorzinkdoppelsalz wurde nicht krystallisirt erhalten.

Durch Zusatz chromsauren Kali's zur Lösung des salzsauren Salzes entsteht das Chromat als dunkler Niederschlag, der beim Umkrystallisiren in mikroskopischen kleinen kugeligen, aus Nädelchen bestehenden Conglomeraten erhalten wird und getrocknet ein blaubraunes, beim Reiben lebhaften Messingglanz annehmendes Pulver bildet. Das exsiccatortrockene Product gab bei der Analyse Zahlen, welche nur annähernd zur Formel $(C_{16}H_{18}N_3SO_2)_2CrO_4$ stimmen (gefunden C 43,4, H 3,9; berechnet C 44,3, H 4,3). Eigenthümlicherweise zersetzt sich das Chromat schon bei 110° unter Verglimmung.

Siebenter Abschnitt: **Ueber Monooxythiodiphenylamin und den zugehörigen Farbstoff, Oxythiodiphenylimid** *).

1) *Oxythiodiphenylimid.*

Das zu diesen Versuchen dienende p-Oxydiphenylamin:

$$\overset{1}{N}H\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 \,.\, \overset{4}{O}H \end{cases},$$

ist durch die neueren Untersuchungen A. Calm's relativ leicht zugänglich geworden.

10 g desselben wurden mit 3,5 g Schwefel (1 Mol. : 2 At.) bei möglichst niedriger Temperatur so lange geschmolzen, bis die reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung im Wesentlichen beendigt war. Die Reaction erfolgt ziemlich glatt unter nur geringer Verkohlung (weit glatter als bei Thiodiphenylamin selbst). Die gepulverte Schmelze wurde zur

---

*) Vgl. A. Simon, Dissertation.

Befreiung von unverändertem Oxydiphenylamin mit Salzsäure extrahirt; dabei löst sich nur ein geringer Theil mit schön purpurner Farbe, die sich auf der Faser fixiren läfst; derselbe wurde nicht weiter untersucht. Der Rückstand löste sich in Alkohol fast farblos (die Lösung kann eventuell durch einige Tropfen sauren Zinnchlorürs entfärbt werden, und durch Eingiefsen in schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser erhält man eventuell einen grünlich weifsen flockigen Niederschlag des unten zu beschreibenden Leukoproducts). Die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, dann mit einigen Tropfen Salzsäure und sodann mit Eisenchlorid versetzt, giebt einen reichlichen schlammigen chocoladebraunen Niederschlag, während die nur noch wenig organische Substanz enthaltende Mutterlauge roth gefärbt ist. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen, auf Thon gebracht, mit verdünnter Salzsäure erneut aufgeschlämmt, wieder filtrirt und gewaschen, schliefslich auf Thon getrocknet und so fast vollkommen eisenfrei erhalten. Er wog 7,2 g.

Die so gewonnene Verbindung konnte auf keine praktisch durchführbare Weise in krystallisirter Form erhalten werden. Da dieselbe indefs einen vollkommen einheitlichen Charakter besafs, so durfte man sie trotzdem der Analyse unterwerfen.

0,4043 g gaben, bei 100° getrocknet, bei 762 mm Bar. und + 14° 21,75 cbcm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{12}H_7NSO$	Gefunden
N	6,58	6,35.

Man darf daher annehmen, dafs die vorliegende Verbindung nach der Formel $C_{12}H_7NSO$ zusammengesetzt ist, und dafs ihre in der Schmelze enthaltene und unten zu besprechende Leukoverbindung thatsächlich aus dem Oxydiphenylamin nach folgender Gleichung entsteht :

$$C_{12}H_{11}NO + 2S = C_{12}H_9NSO + H_2S;$$

aus dieser Leukoverbindung entsteht alsdann die braune Substanz durch Eisenchlorid nach folgender Gleichung :

$$C_{12}H_9NSO + Fe_2Cl_6 = C_{12}H_7NSO + 2HCl + Fe_2Cl_4.$$

Die erhaltene Substanz, welche als *Oxythiodiphenylimid**) bezeichnet werden soll, ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig ungemein schwer mit orangerother Farbe, etwas besser in Alkohol, sodann, aber auch noch sehr wenig, in Benzol, Toluol und Cumol löslich; aus beiden letzteren scheidet sie sich beim Erkalten in undeutlichen mikroskopischen Nädelchen aus. Sehr leicht ist sie schon in kaltem Anilin löslich und wird daraus durch Aether als braunes Pulver wieder gefällt.

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst sie mit intensiv blauschwarzer Farbe; Wasser fällt die Verbindung wieder aus.

Beim Erhitzen über 108° sintert sie allmählich zusammen und erleidet partielle Zersetzung.

Das Oxythiodiphenylimid hat thatsächlich den Charakter eines rothbraunen Farbstoffs und zwar zeigt es mit dem Indigo eine gewisse Analogie, insofern als seine Leukoverbindung wie das Indigweifs alkalilöslich ist und ungemein energisch Küpe bildet, aus der sich der Farbstoff rothbraun auf der Faser fixiren läfst. Färbt Seide rosa mit schwachem Stich ins Violette (fraises écrasées).

2) *Oxythiodiphenylamin.*

Die Leukoverbindung obigen Farbstoffs, das Oxythiodiphenylamin, ist das directe Einwirkungsproduct des Schwefels auf p-Oxydiphenylamin, und daher in der rohen Schmelze vorhanden. Man kann es entweder aus dieser direct auf dem oben angedeuteten Wege, oder aus dem Farbstoff durch

---

*) Dieser Name ist analog dem für die Farbbase aus Monoamidothiodiphenylamin oben gebrauchten (Imidothiodiphenylimid).

Reduction erhalten. Bei Einschlagen letzteren Wegs wurde das Oxythiodiphenylimid mit Alkohol übergossen und mit Salzsäure und etwas Zinnchlorür auf dem Wasserbad erwärmt, bis der gröfste Theil in Lösung gegangen und letztere hellgrünlich gefärbt war, alsdann nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Es entstand ein dunkel gefärbtes Gerinnsel und nach Abgiefsen und Zusatz von mehr Wasser ein grünlich weifser flockiger Niederschlag. Das Gerinnsel konnte durch Wiederholung der Operation ebenfalls in helleres flockiges Product übergeführt werden. Man filtrirt möglichst unter Luftabschlufs und erhält so ein anfänglich weifslich grünes, sich bald dunkler grün oder graugrün färbendes Pulver, das an der Luft sich schliefslich wieder zum Braun oxydirt. Auch diese Verbindung wurde — wegen der Mifslichkeit der weiteren Reinigung derartiger Leukoverbindungen — direct analysirt.

0,2539 g exsiccatortrocken gaben bei + 13,4° und 761 mm Bar. 12,75 cbcm Stickstoff.

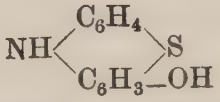
	Berechnet für $C_{12}H_9NSO$	Gefunden
N	6,51	5,93.

Die Verbindung läfst sich auch in der Art darstellen, dafs man den braunen Farbstoff mit Alkohol unter Zusatz von Schwefelammonium erwärmt. Es tritt unter Aufhellung Lösung ein, und bei Zusatz von genügend Wasser und Aether geht die gewünschte Substanz mit schwach gelblicher Farbe in den Aether und hinterbleibt nach dem Trocknen (mit $CaCl_2$) und Abdestilliren (zweckmäfsig im Kohlensäurestrom) als eine schwach bräunliche, in reinem Zustand offenbar farblose, schon in wenig Aether leicht lösliche aus spröden Häuten bestehende Masse. Auch in Alkohol und Eisessig ist dieselbe leicht löslich. Beim Stehen an der Luft scheidet sich aus der ätherischen Lösung das Oxythiodiphenylimid in braunen Flocken ab. Desgleichen braucht man nur die fast farblose ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge zu versetzen, um an der

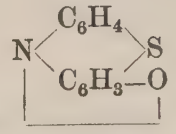
Berührungsstelle eine braune Zone und beim Umschütteln intensive Braunfärbung und Abscheidung des Farbstoffs zu beobachten, da die Oxydation der alkalischen Lösung momentan eintritt.

Beim Erhitzen verkohlt die Leukoverbindung grofsentheils, destillirt aber in kleinerer Menge unzersetzt.

Ihren Phenolcharakter documentirt die Leukoverbindung unzweideutig durch ihre Löslichkeit in Alkali sowie durch ihre Fähigkeit, bei Gegenwart von freiem Ammoniak durch Aether extrahirt zu werden; es erscheint daher nicht zweifelhaft, dafs sie die dem gewählten Namen entsprechende Constitution :



besitzt *). Die vielfach vorliegenden Analogien stellen aufser Zweifel, dafs der braune Farbstoff zwei Atome Wasserstoff weniger enthält und daher die Constitution :



besitzt. Die Unlöslichkeit dieses Körpers in Alkali steht mit der gegebenen Constitutionsformel in bestem Einklang.

Der Sauerstoff nimmt nach der Bildungsweise dieser Substanzen die Parastellung zum Stickstoff ein.

---

*) Streng genommen sollte man diese Substanz Hydroxythiodiphenylamin, den Farbstoff Oxy . . . . imid nennen, damit auch die Präfixe anzeigten, dafs der Wasserstoff des Hydroxyls zur Farbstoffbildung verbraucht wird; da man aber meist die durch Substitution von OH für H entstehenden Verbindungen kurzweg „Oxy"-verbindungen nennt, so möge das auch hier geschehen; die Unterscheidung zwischen Leukoproduct und Farbstoff wird ja durch die Endsilben genügend gesichert.

Achter Abschnitt: Ueber das Thionol (Dioxythiodiphenylimid)*).

1) *Einwirkung der Schwefelsäure auf Thiodiphenylamin: Thionol.*

Das Thiodiphenylamin zeigt gegen concentrirte Schwefelsäure ein sehr eigenthümliches Verhalten. Mit derselben übergossen löst es sich mit bräunlich grüner, im Ablauf rosenrother Farbe auf. Ebenso ist die stark mit Schwefelsäure verdünnte Lösung roth gefärbt. Mit dem Hervortreten der Färbung macht sich der Geruch nach schwefliger Säure bemerklich, zumal nach schwachem Erwärmen. Der Lösungsprocefs ist daher ein nicht rein mechanischer, sondern zugleich oxydativer. Immerhin scheidet sich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser allmählich, auf Natronzusatz sofort, unreines Thiodiphenylamin von grünlicher Farbe wieder ab. Die erste Phase der Einwirkung ist daher offenbar ähnlich wie jene anderer Oxydationsmittel, von welchen oben schon die Rede war. Wenn man mit der concentrirten oder besser etwas mit Wasser verdünnten Säure indessen auf höhere Temparatur erhitzt, so beobachtet man das Auftreten einer mehr oder weniger intensiven violetten Färbung, während sich schweflige Säure in gröfseren Mengen entwickelt. Durch Wasser wird alsdann eine schwärzliche Masse gefällt, während die Lauge hellroth wird und kaum noch organische Substanzen enthält. Das ausgeschiedene Product besteht zum Theil aus alkalilöslichen Körpern, zu gröfserem Theil aber aus einer darin unlöslichen anscheinend ziemlich verkohlten Masse, welche immerhin in concentrirter Schwefelsäure sich wieder mit schmutzig schwarzblauer Farbe löst. Das in Natron Gelöste wird durch Salzsäure wieder gefällt und besitzt die Eigenschaften einer

*) Vgl. die Dissertation von N. Fränkel.

schwachen Säure resp. eines stärkeren Phenols; auch durch verdünntes Ammoniak, kohlensaure Alkalien und durch Erwärmen mit kohlensaurem Baryt entstehen violette Lösungen, in welchen ein violetter Farbstoff enthalten ist, der sich auf der Faser fixiren läfst. Diesen Farbstoff nenne ich *Thionol* *). Der Farbstoffcharakter des Körpers documentirt sich weiter durch Ueberführbarkeit in eine Leukoverbindung, welche in alkalischer Lösung äufserst energisch wieder Sauerstoff aus der Luft anzieht. — Das hervorragende Interesse, welches die directe Bildung eines Farbstoffes aus dem Thiodiphenylamin haben mufste, liefs es wünschenswerth erscheinen, das Einwirkungsproduct in wohlcharakterisirter Form zu gewinnen. Dem stellten sich indessen sehr beträchtliche Schwierigkeiten entgegen, die nur mühsam und erst fast zum Schlufs der Arbeit überwunden werden konnten **). Die von mir zuletzt eingeschlagene Methode der Darstellung mag hier etwas ausführlicher besprochen werden.

50 g Thiodiphenylamin wurden mit 1 kg concentrirter Schwefelsäure, die mit $^1/_5$ ihres Gewichtes Wasser verdünnt war, 25 Stunden auf etwa 150° bis 160° C. erhitzt ***).

Das in Wasser gegossene Reactionsproduct wurde mit Natron übersättigt, einige Zeit auf dem Wasserbad digerirt, filtrirt und ausgewaschen; die Lösung (etwa 4 Liter) mit soviel Salzsäure versetzt, dafs sie 5 Procent dieser Säure enthielt, und *siedend* filtrirt; das in beiden Fällen ungelöst Gebliebene nochmals derselben Behandlung unterworfen. Beim Erkalten krystallisirten feine grünglitzernde gerade oder auch haarförmig

---

*) Gleich : von Thionin abgeleiteter phenolartiger (violetter schwefelhaltiger) Farbstoff.

**) Vgl. die Dissertation von N. Fränkel.

***) Es ist erforderlich, reines von Diphenylamin freies Thiodiphenylamin zu verwenden, da sonst die Verarbeitung des Products ganz beträchtlich erschwert wird.

gekrümmte Nadeln. Im Ganzen resultirten aus 50 g Thiodiphenylamin etwa 5 g der neuen Verbindung.

Trotz ihres schönen Aussehens und ihres unzweifelhaft einheitlichen chemischen Charakters ist die auskrystallisirte Verbindung zur Feststellung einer Formel nicht geeignet. Sie ist die *Salzsäureverbindung* des *Thionols*, $C_{12}H_7NSO_2$, und enthält aufser der Salzsäure noch Krystallwasser; aber die Salzsäure ist nur locker gebunden und beginnt schon beim Auswaschen der Verbindung oder beim Trocknen im Vacuum, etwas mehr bei 100°, zu entweichen, während gleichzeitig ein Theil des Krystallwassers abgegeben wird. Es erhellt dies aus mehrfachen Analysen *).

Zur Darstellung des *freien Thionols* wird die Salzsäureverbindung in verdünntem Ammoniak gelöst und die filtrirte Lösung siedend heifs mit der grade genügenden Menge Salzsäure oder Essigsäure gefällt; nach dem sofortigen Filtriren und Auswaschen mit heifsem Wasser erhält man so das Thionol als braunrothen feinschlammigen Niederschlag, der nach dem Trocknen beim Reiben grünen Metallglanz annimmt. — Analysen :

1. 0,1871 g bei 110° getrocknet gaben 0,4285 CO_2 und 0,0558 H_2O.
2. 0,1328 g gaben 0,3050 CO_2 und 0,0390 H_2O (Lazarus).
3. 0,2978 g „ 0,3033 $BaSO_4$.
4. 0,3576 g „ 18,5 cbcm Stickstoff bei 758 mm Bar. und + 11,8°.

	Berechnet für $C_{12}H_7NSO_2$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	62,88	62,46	62,57	—	—
H	3,05	3,31	3,25	—	—
N	6,11	—	—	—	6,13
S	13,98	—	—	13,96	—
O	13,98	—	—	—	—

*) Vgl. A. Simon, Dissertation.

Aus diesen Zahlen folgt für das Thionol die Formel $C_{12}H_7NSO_2$, welche durch die ferneren Untersuchungen weitere Bestätigung erfährt *). Die Schwefelsäure hat daher einen Eintritt von zwei Atomen Sauerstoff in das Thiodiphenylamin unter Abspaltung zweier Wasserstoffatome bewirkt :

$$C_{12}H_9NS + 3H_2SO_4 = C_{12}H_7NSO_2 + 3SO_2 + 4H_2O.$$

Das Thionol ist in kaltem Wasser fast völlig unlöslich, in kochendem Wasser löst es sich auch nur sehr wenig mit rother Farbe und scheidet sich daraus beim Erkalten amorph ab. In Essigsäure, verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich leichter, zumal in der Wärme, mit violettrother bis rother Farbe. Aus Eisessig krystallisirt es in eichenblattähnlichen Formen, aus den beiden anderen Säuren bei geeigneter Concentration (HCl 5 bis 6 pC., H_2SO_4 30 bis 40 pC.) in prächtigen grünen Nadeln, die Säure enthalten. Die Eisessiglösung besitzt gelb- bis blutrothe, die alkoholische purpurrothe Färbung mit violettem Ablauf, bei Gegenwart von etwas Salzsäure färbt sie sich gelbbraun. In Benzol ist es sehr schwer, mit rother Farbe, desgleichen in Cumol und Chloroform löslich. Leichter löst es sich in Anilin oder geschmolzenem Naphtalin mit rothbrauner Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht mit prächtig blauer Farbe und violettem Ablauf; die Lösung wird beim Verdünnen erst violett, dann zwiebel- bis hellroth (event. fällt dabei ein Theil der Substanz aus).

Aus 40procentiger Schwefelsäure kann man, aber nur unter besonderen, nicht stets mit Sicherheit zu treffenden Bedingungen, ein krystallisirtes *schwefelsaures Salz* erhalten. Dasselbe bildet schöne feine grüne Nadeln, die in der kalten

---

*) Das Thionol verbrennt nur aufserordentlich schwer vollständig; man mufs die mit CuO innig gemischte Substanz im geschlossenen Rohr unter Vorlage von CuO und $PbCrO_4$ verbrennen.

Säure sehr schwer löslich sind. Zur Analyse eignen sie sich nicht sonderlich, weil ihnen entweder noch etwas Schwefelsäure anhaftet, oder aber, bei gutem Auswaschen, durch Dissociation anscheinend etwas Säure entzogen wird.

1. 0,1062 g schöne Nadeln gaben 0,2012 CO_2 und 0,0346 H_2O.
2. 0,2055 g wenig gewaschen gaben 0,3836 CO_2 und 0,0590 H_2O.
3. 0,1606 g lange „ „ 0,3105 „ „ 0,0587 „
4. 0,2239 g „ „ „ 0,2640 $BaSO_4$.

	Berechnet für $2\,C_{12}H_7NSO_2 + H_2SO_4$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	51,80	51,66	50,89	52,72	—
H	2,88	3,62	3,19	4,12	—
S	17,26	—	—	—	16,19.

Concentrirte Salzsäure löst das Thionol mit violetter Farbe. In Kali, Natron, Ammoniak, deren kohlensauren Salzen, heifsem essigsauren Natron löst es sich mit prächtig violetter Farbe und braunrother Fluorescenz; das Kalisalz wird durch überschüssiges Kali theilweise in schlammiger Form ausgesalzen. Die Lösung in Ammoniak verliert dies völlig beim Eindampfen auf dem Wasserbad. Durch Kochen des fein zerriebenen Thionols mit in viel Wasser aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt geht es zum Theil als Baryumsalz mit violetter Farbe in Lösung. Beim Verdampfen der Lösung scheidet es sich in Krusten, auch wohl in gröfseren grünglänzenden krystallinischen Aggregaten, Blättchen, ab. Dieselben wurden, nachdem die Mutterlauge abgesogen, bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen; der Baryumgehalt entspricht der Formel : $C_{12}H_7NSO_3Ba$, gleich $C_{12}H_7NSO_2$, BaO.

0,2131 g gaben 0,1301 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	35,86	35,86.

Ein Theil der Barytsalzlösung wurde mit Silbernitrat gefällt; das in Wasser fast unlösliche Silbersalz ist ein brauner amorpher schlammiger, schwer zu filtrirender und auszu-

waschender Niederschlag. Die geringe erhaltene Menge wurde bei 100° getrocknet.

0,1296 g gaben 0,0611 Silber.

	Berechnet für $C_{12}H_7NSO_3Ag_2$	Gefunden
Ag	46,85	47,14.

Zur Salzbildung nimmt also das Thionol ein Melecul H_2O auf, und in der entstehenden Verbindung $C_{12}H_9NSO_3$ werden alsdann zwei Wasserstoffatome gegen ein Baryum-, resp. zwei Silberatome ersetzt.

Ein Acetylproduct des Thionols liefs sich nicht erhalten, da dasselbe beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Reduction in das unten zu beschreibende Triacetylleukothionol übergeht. Es ist dies Verhalten des Thionols analog demjenigen der Rosolsäure. Auf eine in der Kälte entstehende additionelle Verbindung wurde nicht geprüft.

Das Thionol färbt, in kohlensaurem Alkali gelöst, Seide und gebeizte Baumwolle violett; die Färbung wird indefs an der Luft bald röthlich.

Manche Eigenschaften des Thionols erinnern — wie unten noch weiter besprochen wird — lebhaft an die Rosolsäure; selbst die bei den Analysen auftretenden Schwierigkeiten sind in ähnlicher Weise von Forschern, welche sich mit letzterer beschäftigt haben, empfunden worden.

2) *Leukothionol.*

Sowohl die (naturgemäfs sehr verdünnten) sauren als auch die alkalischen Lösungen des Thionols werden durch Reductionsmittel leicht entfärbt, so durch Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure, Zinnchlorür, Schwefelammonium, alkalische Zinnchlorürlösung, Ammoniak und Zinkstaub. Die Lösungen, falls sauer, oxydiren sich langsam an der Luft, sofort durch Eisenchlorid wieder unter Rückbildung der rothen Farbe und

Auftreten einer intermediären blauen. Die alkalischen Lösungen hingegen sind äufserst unbeständig (s. u.).

Um das Leukoproduct zu gewinnen, wird die sehr verdünnte ammoniakalische Lösung des Thionols mit Zinkstaub unter gutem Umschütteln (z. B. direct im Scheidetrichter) versetzt, bis Entfärbung eingetreten ist, alsdann unter möglichstem Luftausschlufs mit Salzsäure übersättigt und sofort drei- bis fünfmal mit Aether ausgeschüttelt; die filtrirte ätherische Lösung (zweckmäfsig in einem schwachen Kohlensäurestrom) abdestillirt. Es hinterbleibt eine aus kleinen Nädelchen bestehende fast farblose (durch beginnende Oxydation leicht etwas bräunliche) Masse.

Das Leukothionol ist in Aether mit fast farbloser oder nur schwach gelblicher, in Alkohol mit schwach gelbbräunlicher Farbe relativ leicht, in Wasser sehr wenig, leichter bei Gegenwart freier Säure löslich. Die ätherische Lösung, mit etwas verdünntem Ammoniak oder Alkali geschüttelt, färbt dieses momentan tief violett. Aus der alkalischen, überschüssiges Reductionsmittel enthaltenden Lösung läfst sich das Leukothionol durch Aether nicht ausschütteln. Man vergleiche das entsprechende Verhalten des Oxythiodiphenylamins oder Leukomethylenvioletts.

Die Zusammensetzung des Leukothionols wurde durch Bestimmung des zur Reduction des Thionols erforderlichen Wasserstoffs ermittelt. Als Reductionsmittel diente eine frisch bereitete Lösung von „unterschwefligsaurem Natron“, $Na_2S_2O_4$, dessen Gehalt durch Titration mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung nach früher *) von mir beschriebener Methode bestimmt wurde **); die Titration wurde in schwach ammoniaka-

*) Diese Annalen **208**, 155; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2283.

**) Statt des Indigos dient das Thionol selbst als Indicator, um nach der beschriebenen Methode die Endreaction — Entfärbung der Kupferlösung — zu verschärfen.

lischer Lösung und im Wasserstoffstrom ausgeführt, ganz ähnlich wie dies seiner Zeit für den Indigo besprochen worden ist. Die Endreaction ist sehr schön wahrzunehmen; die reducirte Flüssigkeit ist fast völlig farblos.

0,3423 g Thionol wurden in schwacher Kalilauge gelöst und auf 300 cbcm gebracht. Die ammoniakalische Kupferlösung enthielt im Liter 9,9865 g $CuSO_4 + 5\,aq$; 10 cbcm derselben waren äquivalent (i. M.) 23,58 cbcm Hyposulfitlösung; von letzterer entsprachen (i. M.) 6,14 cbcm 10 cbcm obiger Thionollösung. Daraus ergeben sich als zur Reduction erforderlich :

	Berechnet	Gefunden
Atome H	2	2,09.

Es kommt dem Leukothionol also die Formel $C_{12}H_9NSO_2$ zu.

3) *Triacetylleukothionol.*

Durch Erhitzen des Leukoproducts mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erfolgt sofortige Lösung und Entfärbung, und die Einwirkung ist anscheinend nach kurzem Aufkochen vollendet. Es wurde einige Stunden am Rückflufskühler gekocht. Bei Wasserzugabe zu der braun gefärbten Lösung scheidet sich das gebildete Product theilweise als braunes Harz ab, theilweise wird es erst beim Neutralisiren der Lösung mit kohlensaurem Natron allmählich in krystallinischer Form gefällt. Das Harz, mit wenig heifsem Alkohol aufgenommen und darin mit Thierkohle gekocht, giebt beim Erkalten eine Ausscheidung noch schwach gelblich gefärbter derber Kryställchen, während aus der Mutterlauge nur noch ein röthlich gefärbtes, weiches, harziges Product sich isoliren liefs. Die Substanz ist sowohl in neutraler Lösung als auch in fester Form recht luftbeständig. Sie schmilzt bei 155 bis 156°. Aus den Analysen der bei 110° getrockneten Verbindung berechnet sich die Formel $C_{18}H_{15}NSO_5$.

1. 0,1677 g (im offenen Rohr) gaben 0,3718 CO_2 und 0,0607 H_2O.
2. 0,2153 g mit Kali und Salpeter geschmolzen gaben 0,1437 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}NSO_5$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	60,49	60,47	—
H	4,19	4,02	—
N	3,92	—	—
S	8,96	—	9,16
O	22,44	—	—

Diese Substanz ist also aus dem Leukothionol in der Art entstanden, dafs in demselben *drei* Atome Wasserstoff gegen Acetyl ausgetauscht worden sind :

$$C_{12}H_9NSO_2 + 3\,(C_2H_3O)_2O = C_{12}H_6(C_2H_3O)_3NSO_2 + 3\,C_2H_4O_2.$$

Hiermit stimmen die Reactionen der Substanz völlig überein : durch Erhitzen sowohl mit Alkali als mit concentrirter Schwefelsäure tritt Verseifung ein, natürlich unter gleichzeitiger Oxydation. Demgemäfs zeigt das Acetylproduct folgendes charakteristische Verhalten : beim Erwärmen mit z. B. 60- oder 70procentiger (auch englischer) Schwefelsäure tritt sehr bald intensiv blaue, im Ablauf violette, durch Verdünnen roth werdende Färbung auf, welche alsdann durch Uebersättigen mit Alkali in ein schönes Rothviolett übergeht.

Für das Vorhandensein dreier Acetylgruppen wurde auch noch ein directer Beweis geführt, indem man die Menge der bei der Verseifung frei werdenden Essigsäure bestimmte.

0,2305 g Substanz bei 110° getrocknet wurden im Kölbchen am Rückflufskühler mit überschüssigem Kalihydrat zum Sieden erwärmt, etwa 3 Stunden lang, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure stark angesäuert und dann unter wiederholter Zugabe neuen Wassers destillirt, so lange noch das Destillat eine saure Reaction zeigte. Die in demselben vorhandene Essigsäuremenge betrug 0,1219 g (durch Titration bestimmt; Schwefelsäure oder schweflige Säure war höchstens spurenweise vorhanden). Auf drei Acetylgruppen berechnen sich 0,1203 g abgespaltener Essigsäure.

4) *Verhalten des Methylenblaus gegen Alkalien bei längerer Einwirkung* *).

Während bei kürzerer Einwirkung von Alkalien auf Methylenblau die oben beschriebenen dem Blau noch sehr ähnlichen basischen Farbstoffe, Methylenazur und Methylenviolett, entstehen, werden bei längerem (tagelangem) Kochen phenolartige Producte erhalten. Die Lösungen färben sich unter andauernder Entwickelung von Dimethylamin schmutzig violettroth und lassen auf Zusatz von Säuren amorphe, in Wasser fast unlösliche, auch in den meisten anderen Lösungsmitteln nur sehr wenig lösliche Producte fallen, die zudem wegen ihrer schlammigen Beschaffenheit sehr schwer auszuwaschen und kaum aschenfrei zu erhalten sind.

Der Hauptbestandtheil dieses Products entzieht sich wegen dieser Eigenschaften einer näheren Untersuchung. Die vielfachen Bemühungen, ihn zu charakterisiren, haben nur das Resultat ergeben, dafs bei seiner Bildung anscheinend Sauerstoff hinzutritt. Hingegen hat sich aus dem Rohproduct in geringer Menge *Thionol* isoliren lassen. Seine Isolirung wurde nach vielen vergeblichen Versuchen durch Darstellen des Baryumsalzes (Kochen des Rohproducts mit Wasser und $BaCO_3$), das in krystallinischer Form anschiefst, und Zerlegung mit Salzsäure ermöglicht.

Die Analysen zweier Proben von zwei verschiedenen Darstellungen ergaben folgende Zahlen :

1. 0,1534 g bei 100° getrocknet ergaben 0,3553 CO_2 und 0,0474 H_2O.
2. 0,2064 g gaben 0,4770 CO_2 und 0,0599 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_7NSO_2$	Gefunden	
		1.	2.
C	62,88	63,14	62,11
H	3,05	3,43	3,26.

*) Vgl. Simon, Dissertation.

Der zu gering gefundene C-gehalt bei der zweiten Analyse erklärt sich aus S. 190, Anm.

Auch durch die übrigen Eigenschaften (Krystallisirbarkeit aus Salzsäure oder Schwefelsäure angegebener Concentration, Färbungen mit conc. H_2SO_4 oder HCl), Darstellung der Leukoverbindung u. s. w. liefs sich die Identität mit Thionol leicht nachweisen.

5) *Verhalten des Thionins gegen Alkalien**) *oder conc. Schwefelsäure.*

Durch die Einwirkung von *Alkalien* wird aus einer kalten salzsauren Thioninlösung die freie Farbbase gefällt. Wenn man diese Fällung in der Hitze ausführt, beobachtet man, dafs das alkalische Filtrat ammmoniakhaltig und stark violettroth gefärbt ist und einen phenolartigen Körper enthält, dessen Menge bei mehrstündigem Kochen (der nicht filtrirten Lösung) sich weiter vermehrt; aufserdem aber enthält es eine basische Verbindung sehr ähnlichen Charakters. Beim Ansäuern entsteht ein reichlicher schlammiger brauner Niederschlag. Der phenolartige Körper ist zum Theil nur amorph zu erhalten und in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, zum Theil besteht er aus *Thionol*. Dasselbe hat sich durch Reduction der alkalischen Lösung, Ansäuern, Ausschütteln mit Aether und des letzteren mit Ammoniak u. s. w. rein darstellen und identificiren lassen. Die amorphe Verbindung scheint — nach Bruttoanalysen der ausgekochten Fällungen zu urtheilen — ein sauerstoffreicheres Product zu sein, ähnlich wie ein solches aus Methylenblau bei analoger Behandlung resultirt. Die basische, dem Thionol sehr ähnliche Verbindung endlich, die von letzterem nur durch besondere Kunstgriffe zu trennen ist, ist das im neunten Ab-

*) Vgl. Simon, Dissertation.

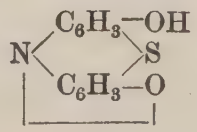
schnitt beschriebene *Thionolin**), ein Zwischenglied der Umwandlung des Thionins in Thionol, welch' letztere in folgender Art vor sich geht :

$$NC_{12}H_6S\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix} + 2H_2O = C_{12}H_7NSO_2 + 2NH_3.$$

Auch durch 70 bis 75 procentige *Schwefelsäure* wird das Thionin in gleicher Richtung verändert und zwar anscheinend glatter wie durch Alkali; die grüne Lösung wird beim Erhitzen auf 150 bis 180° schnell blau, und wenn man nach halb- bis einstündiger Einwirkung in Wasser giefst, den kohligen Niederschlag mit Ammoniak extrahirt, die Lösung mit HCl fällt und die Fällung aus fünfprocentiger Salzsäure krystallisirt, so gewinnt man leicht die Salzsäureverbindung des Thionols in schönen grünen Nadeln und mit allen charakteristischen Eigenschaften.

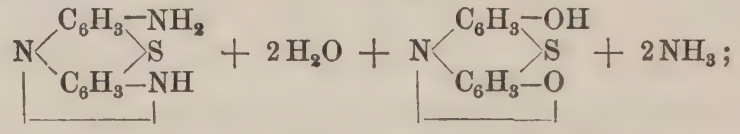
6) *Die Constitution des Thionols*

läfst sich aus den verschiedenen mitgetheilten Bildungsweisen nunmehr ableiten : es ist offenbar als *Dioxythiodiphenylimid*



aufzufassen.

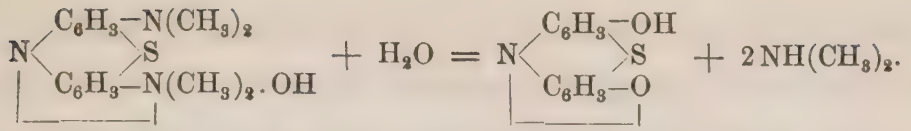
Seine Bildung aus Thionin erfolgt durch Austausch von $-NH_2$ gegen OH, sowie von NH gegen O :



diejenige aus dem Methylenblau, indem $N(CH_3)_2$ gegen OH, $N(CH_3)_2OH$ gegen O ausgetauscht wird :

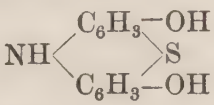
---

*) Zur Zeit des Abschlusses der genannten Dissertation war das Thionolin noch nicht isolirt, wodurch sich abweichende Angaben erklären.



Der Procefs besteht daher in einer Art von Verseifung, wie sie für die Säureamide und auch für die aromatischen Amine, falls dieselben gleichzeitig negative Gruppen enthalten, bekannt ist. Dafs eine solche Verseifung hier vor sich geht, weist darauf hin, dafs der Thiodiphenylaminrest einen relativ starken negativen Charakter besitzt, wodurch sich auch erklärt, dafs das Thionol, obwohl nur Phenol, Carbonate zersetzt (seine ammoniakalische Lösung verliert übrigens, wie erwähnt, beim Verdampfen zur Trockne das Ammoniak wieder).

Das Leukoproduct obigen Phenolfarbstoffs, Leukothionol, ist daher als Dioxythiodiphenylamin



aufzufassen und man mufs demnach erwarten, dafs bei der Acetylirung drei Acetylgruppen eintreten. Dies ist nach den obigen Darlegungen wirklich der Fall.

Zwischen Thionin und Thionol existiren daher ganz ähnliche Beziehungen wie zwischen Rosanilin und Rosolsäure. Letztere kann aus ersterem nach den vorliegenden Angaben durch Behandeln mit salpetriger Säure gewonnen werden, während Rosanilin beim Erhitzen mit Wasser auf 250 bis 270° zwar nicht Rosolsäure, aber doch die bei dieser Temperatur aus letzterer weiter resultirenden Producte (Dioxybenzophenon und Phenol) liefert, so dafs also auch hier durch Wasser ein Austausch von NH_2 gegen OH resp. NH gegen O bewirkt wird *).

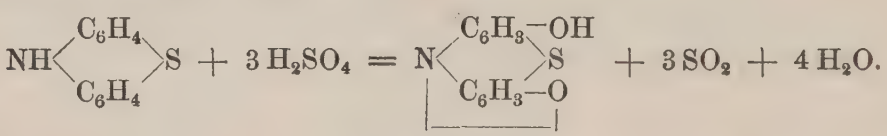
Es existiren thatsächlich verschiedene Analogien zwischen

---

*) Durch salpetrige Säure kann man, wie es scheint, Thionin nicht in Thionol überführen.

Rosolsäure (resp. Aurin) und Thionol; so z. B. sind beide eigenthümlicher Weise von schwach basischem Charakter, und die Analysen der Salze haben Dale und Schorlemmer*) ähnliche, wenn auch nicht so beträchtliche Schwierigkeiten geboten, als die, welche oben für den schwefelhaltigen Phenolfarbstoff besprochen worden sind.

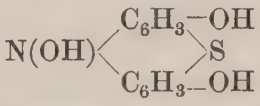
Die Bildung des Thionols aus Thiodiphenylamin unter dem Einflufs der Schwefelsäure erweist sich nunmehr als eine directe Hydroxylirung; zunächst entsteht durch zweimaligen Austausch von H gegen OH das Leukothionol, welches dann durch die Säure unter weiterer Oxydation in den Farbstoff verwandelt wird :



Von Interesse ist noch die Zusammensetzung der Salze des Thionols. Das oben besprochene Baryum- und das Silbersalz haben die Zusammensetzung :

$$C_{12}H_7NSO_3Ba \quad \text{resp.} \quad C_{12}H_7NSO_3Ag_2.$$

Ihre Bildung ist leicht verständlich, wenn man, wie oben bereits angedeutet, annimmt, dafs bei der Salzbildung das Thionol ein Molecul Wasser addire und so zunächst in ein hypothetisches Thionolhydrat von der Formel :

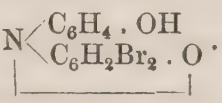


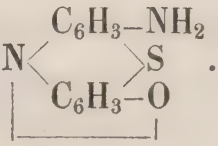
übergeht. Die Salze würden aus diesem durch Ersetzung der zwei Phenolwasserstoffatome gegen Metall hervorgehen.

Die Formel eines solchen Thionolhydrats, welches als ein Hydroxylaminderivat aufgefafst werden müfste, mag auch wegen der bekannten Verhältnisse in der Triphenylmethan-Farbstoffklasse, in der ja die freien Farbbasen Carbinole sind, als nicht unwahrscheinlich gelten; aber die Anologie kann

*) Diese Annalen **196**, 75 ff.

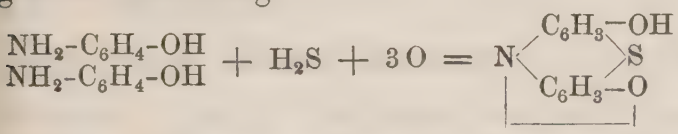
natürlich bei der grofsen Verschiedenheit der Muttersubstanzen nur eine beschränkte sein, weshalb bei Thionin u. s. w. analoge Hydrate auch nicht beobachtet worden sind. — Es verdient bemerkt zu werden, dafs eine gleiche Hydration nach R. Möhlau*) auch in der Indophenolreihe eintritt, nämlich bei der Einwirkung von Natron auf den blauen Farbstoff Dibromchinonphenolimid :



Neunter Abschnitt : **Thionolin**,  .

1) *Thionolin aus p-Amidophenol.*

Die nachfolgenden Untersuchungen verdanken ihren Ursprung der Ueberlegung, dafs das im vorigen Abschnitt beschriebene Thionol vielleicht auch nach der Lauth'schen Reaction, also durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, aus p-Amidophenol entstehen könne nach folgender Gleichung :



Die angestellten Versuche ergaben, dafs auf angegebenem Wege in der That das p-Amidophenol in schwefelhaltige Producte von Farbstoffcharakter umgewandelt wird. Das erwartete Thionol scheint dabei auch wirklich in geringer Menge zu entstehen, denn wenn man den unten als C bezeichneten, durch Auskochen des Reactionsproducts mit Salzsäure erhaltenen Rückstand mit kaltem Natron oder Ammoniak extrahirt, die blauviolette Lösung mit Zinkstaub reducirt und nach Ansäuern durch Salzsäure mit Aether wiederholt extrahirt,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2843.

schliefslich diese Auszüge mit verdünntem Ammoniak durchschüttelt, so wird die farblose Lösung, wie dies beim Thionol beschrieben, tief violett und enthält nunmehr ein Product, welches seinen Reactionen nach (Löslichkeit in conc. H_2SO_4, conc. HCl u. s. w.) mit dem Thionol identisch zu sein scheint. Indessen konnte es nicht aus Salzsäure in Form der charakteristischen grünen Krystallnadeln des salzsauren Thionols krystallisirt erhalten werden, vielleicht wegen geringer Verunreinigung mit anderen Verbindungen.

Jedenfalls aber verläuft die Reaction *) gröfstentheils nach einem *anderen* Schema, nämlich im Sinn folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} OH\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 \\ NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}OH \end{matrix} + H_2S + 3\,O = N\begin{matrix} \diagup C_6H_3\text{-}NH_2 \\ \diagdown C_6H_3\text{-}O \end{matrix}\!\!>S + 4\,H_2O.$$

Das gebildete Product nenne ich *Thionolin*, weil es in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften zwischen Thionin und Thionol in der Mitte steht.

100 g Nitrophenol wurden in Amidophenol übergeführt und die entzinnte Lösung nach gehöriger Verdünnung (auf 12 Liter) und Sättigung mit Schwefelwasserstoff langsam mit Eisenchlorid bis zum schwachen Vorwalten versetzt. Es schied sich ein mit Schwefel gemischter dunkler Niederschlag ab, während sich die Flüssigkeit violettroth färbte. Derselbe wurde abfiltrirt (A) und die mit den Waschwassern vereinigte roth gefärbte Flüssigkeit (circa 25 Liter) mit Kochsalz ausgesalzen. Dadurch resultirte ein schlammig-brauner Niederschlag (B), der sich in Wasser mit rother Farbe löste. Die Portion A wurde mit einigen Litern verdünnter Salzsäure (5 pC.) in der Siedehitze wiederholt ausgezogen (Rückstand = C, Lösung = A1), ursprünglich, um etwaiges Thionol in

*) Die präparativen Vorarbeiten wurden noch von Herrn Simon, die Isolirung der Producte und die Analysen von Herrn Lazarus ausgeführt.

Lösung zu bringen; das beim Erkalten ausgeschiedene Product war indessen amorph, und so wurde es wie die Mutterlauge mit Ammoniak übersättigt. In der filtrirten ammoniakalischen Lösung, welche das Thionol hätte enthalten sollen, liefs sich dies nicht mit Sicherheit nachweisen; fast alle Substanz war unlöslich in NH_3 und daher verschieden von Thionol (A 2). Sie repräsentirte eine in heifser Salzsäure mit rother Farbe lösliche Farbbase; der oben erwähnte ausgesalzene Theil B erwies sich im Wesentlichen als ihr salzsaures Salz. Letzteres wurde in die freie Base übergeführt, dieselbe durch Auskochen mit Alkohol von schmutzigen, in Natron löslichen Producten, die zurückblieben, befreit, mit A 2 vereinigt und aus heifsem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Es resultiren so prächtige schmale Blättchen oder flache Nadeln des in kaltem Alkohol sehr schwer löslichen Thionolins, die im durchscheinenden Licht gelbbraun gefärbt sind, aber im auffallenden intensiven grünen Metallglanz besitzen. Analysen :

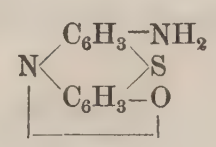
1. 0,1722 g bei 100° getr. Subst. gaben 0,3951 CO_2 und 0,0707 H_2O.
2. 0,1834 g gaben 20,5 cbcm Stickstoff bei 24° und 756 mm Barom.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2SO$	Gefunden	
		1.	2.
C	62,60	62,55	—
H	4,34	4,56	—
N	12,16	—	12,47.

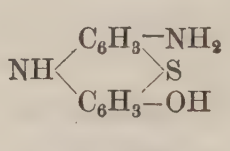
Aus diesen Analysen ergiebt sich die Formel $C_{12}H_8N_2SO$. Bei der Bildung der Verbindung ist daher aus den zwei angewandten Moleculen Amidophenol kein Ammoniak ausgetreten, sondern sie sind unter Austritt von Wasser zu einem Diphenylaminderivat verkettet worden. Wenn die Verbindung somit auch nicht nach der Lauth'schen Reaction gebildet worden ist, so ist doch ihre Zugehörigkeit zur Klasse der Methylenblaufarbstoffe unzweifelhaft. Sie gleicht in manchen Beziehungen

dem Lauth'schen Violett sehr, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dafs sie wie letzteres zwar rein basischen Charakter besitzt, dafs aber ihre Leukoverbindung (Leukothionolin) sowohl Base wie Phenol ist, während Leukothionin keine Phenoleigenschaften zeigt. Demgemäfs ist das Leukothionolin sowohl in Säuren wie Alkalien (auch Ammoniak) löslich. Vom Leukothionin trennt man es daher durch Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether, welcher nur letzteres aufnimmt (wobei natürlich jede Spur Luft vermieden werden mufs)*), vom Leukothionol hingegen läfst es sich durch Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether (welcher nur das Leukothionol löst) trennen. Die alkalische Leukothionolinlösung ist wieder eine energische Küpe, und durch Durchsaugen von Luft wird die alkaliunlösliche Farbbase ausgeschieden; aus der sauren Leukothionolinlösung anderseits wird die salzsaure Base durch Zusatz von Eisenchlorid und ev. Aussalzen gewonnen.

Mit den beschriebenen Verhältnissen stehen die Constitutionsformeln :



Thionolin



Leukothionolin

in völligster Uebereinstimmung. Die Verbindungen sind also nahe verwandt mit Methylenviolett und dessen Leukoverbindung : das Methylenviolett ist *Dimethylthionolin*.

Das Thionolin löst sich in Alkohol purpurroth mit violettem Ablauf und prächtiger braunrother Fluorescenz, in kaltem Alkohol ist es sehr schwer, in heifsem leichter, aber auch nur mäfsig löslich, in Aether fast vollkommen unlöslich, in Chloroform sehr wenig löslich mit himbeerrother Farbe

*) Man vgl. die Anm. S. 176, welche mutatis mutandis auch hier gilt.

und rother Fluorescenz; auch in warmem Benzol löst es sich nur spurenweise mit gelbrother Farbe.

In heifser verdünnter Salzsäure löst es sich mit violettpurpurner Farbe (nur wenig violetter wie Fuchsin), ohne Violettablauf, und das salzsaure Salz krystallisirt beim Erkalten in feinen schwarzen Nadeln. Es ist in der Kälte schwer löslich.

Das Nitrat und das Sulfat sind mit violettlichrother Farbe in Wasser schwer löslich und krystallisiren in kleinen Nadeln. In verdünnter Essigsäure löst sich Thionolin mit tief purpurrother Farbe. Chromat und Jodid sind in Wasser fast vollkommen unlöslich (feine Nadeln). Concentrirte Schwefelsäure löst das Thionolin (im Gegensatz zu Thionin) mit prächtig blauer Farbe (Ablauf violettblau), etwas röthlicher wie das Methylenviolett. Beim Erhitzen mit der Säure bis zum Sieden erfolgt scheinbar keine Veränderung, durch Eingiefsen in Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak aber offenbart sich, dafs Thionol entstanden ist :

$$NC_{12}H_6OS \cdot NH_2 + H_2O = NC_{12}H_6OS \cdot OH + NH_3.$$

Auch durch diese Reaction documentirt das Thionolin seine Zwischenstellung zwischen Lauth'schem Violett und Thionol.

2) *Thionolin aus Thionin.*

Es durfte daher der Versuch nicht unterbleiben, das Thionolin auch aus dem Thionin durch einen gemäfsigten Verseifungsprocefs zu gewinnen. Erhitzen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure verwandelt Thionin schnell in Thionol; leichter zu mäfsigen ist die Einwirkung des Alkalis. In der That liefs sich in dem durch Eintragen von Alkali in die heifse Lösung des salzsauren Thionins ausgeschiedenen Product (ursprünglich für unzersetztes Thionin gehalten) die Gegenwart von Thionolin nachweisen sowohl durch die Schwefelsäurereaction als durch Trennung vom wirklich unzersetzten Thionin nach

dem oben angegebenen Princip. Am einfachsten aber ist das Thionolin darstellbar durch Kochen des freien Thionins mit viel Wasser am Rückflufskühler; 1 g Thionin mit 500 g Wasser behandelt, war nach zweitägigem Kochen fast vollkommen in Thionolin verwandelt, welches aus heifsem Alkohol sofort in feinen flachen Nadeln krystallisirte und alle charakteristischen Eigenschaften des aus Amidophenol dargestellten Products besafs. Seine Bildung entspricht der Gleichung :

$$NC_{12}H_6S(NH_2)NH + H_2O = NC_{12}H_6S(NH_2)O + NH_3.$$

Zehnter Abschnitt : **Zusammenstellung und Schlufsbemerkungen.**

Durch den experimentellen Theil der vorliegenden Arbeit ist erwiesen, dafs das Thiodiphenylamin in hervorragendem Mafs zur Bildung von Farbstoffen befähigt ist, in deren Leukoverbindungen es durch Eintritt von NH_2, OH, $2\,NH_2$, $2\,N(CH_3)_2$, 2 OH, NH_2 und OH, $N(CH_3)_2$ und OH u. s. w. übergeht.

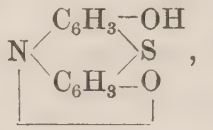
Diese Verbindungen sind den Triphenylmethanderivaten ganz analog, und zwar correspondiren diejenigen mit zwei substituirenden Gruppen dem dreifach amidirten resp. hydroxylirten Triphenylmethan, während jene mit nur einem NH_2 (oder OH) den mono- (resp. di-)substituirten Triphenylmethanderivaten entsprechen, auch in Bezug auf ihren mangelhafter ausgebildeten Farbstoffcharakter.

Andrerseits zeigen die beschriebenen Verbindungen in ihrer Constitution viele Analogien mit Derivaten des Diphenylamins, z. B. mit dem Dimethylphenylengrün (Binschedler's Grün) und den Indophenolen (vgl. S. 157, Anm.); zu mehreren dieser Diphenylaminabkömmlinge existiren auch genetische Beziehungen.

Die folgende Tabelle S. 207 f., in welcher der Einfachheit

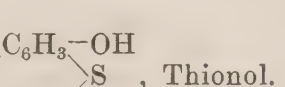
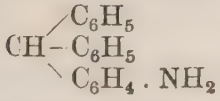
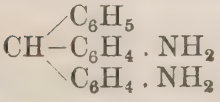
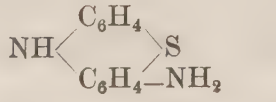
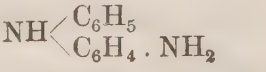
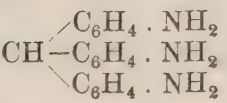
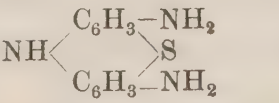
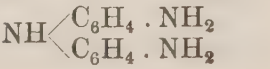
halber die Leukoverbindungen der Farbstoffe statt dieser selbst aufgeführt werden, veranschaulicht die angedeuteten Beziehungen (wobei die horizontalen Glieder einander correspondiren).

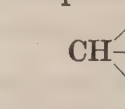
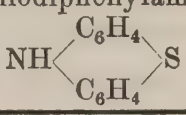
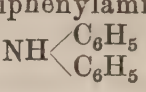
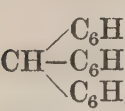
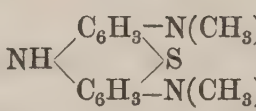
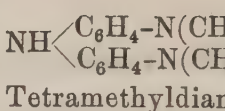
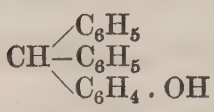
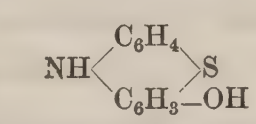
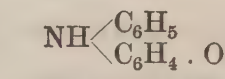
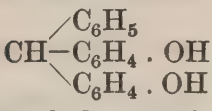
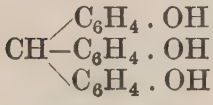
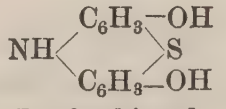
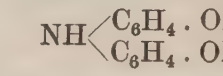
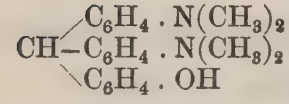
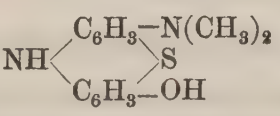
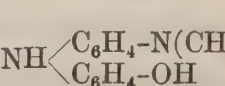
Die Verwandtschaft dieser drei Klassen von Farbstoffen zeigt sich auch darin, dafs sie alle die Amido- oder Oxygruppen in *Parastellung* zum Imidstickstoff resp. Methinkohlenstoff enthalten. Die in der mittleren Verticalreihe verzeichneten Leukoverbindungen gehen in derselben Weise wie die der ersten, sowie mehrere der dritten Reihe in Farbstoffe über, also unter Austritt zweier Wasserstoffatome und Verkettung des Imidstickstoffs mit einem Amidstickstoff- oder Hydroxylsauerstoff-atom, z. B. :



, Thionol.

Dies ist oben bei der Besprechung des Lauth'schen Violetts und Methylenblaus genauer begründet worden.

Triphenylmethan	Thiodiphenylamin	Diphenylamin
		
 Monamidotriphenylmethan		
 Diamidotriphenylmethan	 p-Amidothiodiphenylamin	 p-Amidodiphenylamin
 Paraleukanilin	 Leukothionin (u. Isom.)	 p-Diamidodiphenylamin

Triphenylmethan	Thiodiphenylamin	Diphenylamin
		
 „Leukokrystallviolett“	 Leukomethylenblau	 Tetramethyldiamidodiphenylamin (Leukodimethylphenylengrün)
 (Oxytriphenylmethan)	 Oxythiodiphenylamin	 p-Oxydiphenylamin
 Leukobenzaurin		
 Leukaurin	 Leukothionol	 Dioxydiphenylamin (Leukochinonphenolimid)
 (intermediär) Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan	 Leukomethylenviolett	 Leuko-Indophenol (der Benzolreihe) oder Leuko-Phenolblau.

Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Thiodiphenylaminderivaten ist zwar nicht erschöpfend, aber doch in den wichtigeren Fällen eingehend untersucht worden; so ist der Abbau des Methylenblaus über Methylenviolett in Thionol, wie jener des Thionins über Thionolin in Thionol vollständig durchgeführt.

Mit der Aenderung der Zusammensetzung ist eine Veränderung der Farbe verbunden derart, dafs ein Austausch der Gruppe =NH resp. $=N(CH_3)_2Cl$ gegen O die Farbe nach Roth hin, umgekehrt der Eintritt von Methylgruppen die rothe

*) Vgl. die Anm. S. 157.

resp. violette Farbe nach Blau hin verändert (auch die Beständigkeit erhöht). Zum Vergleich können natürlich nur analoge Lösungsmittel und Verbindungen in Betracht kommen, also entweder die freien Basen oder ihre salzsauren Salze. Die Farbe der letzteren ist beim Methylenviolett rother, beim Thionin blauer als die der ersteren. Mit der Dicke der Schicht verschiebt sich in der Regel ihre Farbe nach der linken Seite des Spectrums, doch wird auch (beim salzsauren Isothionin) das Umgekehrte beobachtet.

In der Zeichnung Tafel II sind die Absorptionsspectra der wichtigsten Farbstoffe unserer Classe wiedergegeben, sowie zum Vergleich jene des Fuchsins, Krystallvioletts und Anilinblaus (wasserlöslich, 6 B) hinzugefügt. Man ersieht aus derselben, dafs die meisten Farbstoffe in dünner Lösung zwei Absorptionsstreifen, deren einer meist schwächer ist als der andere, aufweisen, welche bei dickerer Schicht zu einem einzigen gröfseren Band zusammenfliefsen. Dieses ist nach der minder brechbaren Seite des Spectrums fast in allen Fällen ziemlich scharf begrenzt, und die Grenze verschiebt sich bei Concentrationsänderungen relativ wenig; sie liegt im Allgemeinen um so mehr nach links, je blauer der Farbstoff ist. Beim Methylenviolett und Thionolin beobachtet man, dafs derjenige der beiden Absorptionsstreifen, welcher beim salzsauren Salz der schwächere ist, umgekehrt im Spectrum der freien Base der weit intensivere ist. Fast alle Spectra sind selbst bei dickeren Schichten im Roth hell (ausgenommen Methylenblau und Methylenazur, die in dickeren Schichten kaum Roth durchlassen); das Ultraroth ist meist, zumal bei den blaueren Verbindungen geschwächt, häufig auch das Ultraviolett (Thionol, Imidothiodiphenylimid, Isothionin), während es besonders von Methylenblau (nicht -azur) und freiem Thionin schön durchgelassen wird. Einzelne Farbunterschiede sind nicht so sehr durch die verschiedene Lage der Absorptionsbänder, als durch

die Differenzen in der Intensität derselben bedingt (z. B. freies und salzsaures Methylenviolett).

Die Absorptionsspectra sind in der Zeichnung für drei verschiedene Concentrationen vermerkt; die stärksten Absorptionen (a in der Zeichnung) beziehen sich fast alle auf Lösungen von 1 : 15000, die mittleren (b) auf 1 : 60000 in dickerer, die schwachen (c) auf 1 : 60000 in dünnerer Schicht (die Lösungen waren in ein gewöhnliches Indigoprisma gefüllt).

Die folgende Zusammenstellung enthält unter λ (in Millionteil-Millimetern) die ungefähre Angabe der Wellenlängen derjenigen Strahlen, bei welchen im Spectrum sehr verdünnter Lösungen der helle rothe Streifen nach rechts hin ziemlich scharf abscheidet, und unter λ' und λ'' die Wellenlängen, welche der ungefähren Mitte der Absorptionsstreifen entsprechen. Die Beobachtungen müfsten mit genaueren Mefsapparaten ausgeführt werden, um aus ihnen Schlüsse über den Einflufs des Eintritts von Methyl u. s. w. auf die Lage von λ, λ' u. s. w. zu ziehen. Immerhin mag darauf aufmerksam gemacht werden, dafs dem Eintritt von vier Methylgruppen ins Thionin (HCl-salz) eine Zunahme von z. B. etwa $\lambda' = 65$, $\lambda'' = 55$, also etwa $= 4 \times 15$, entspricht, während Krüfs für den Eintritt *eines* Methyls in den Indigo eine Verschiebung von λ um 15 beobachtet hat. Desgleichen nimmt λ' beim Uebergang von Thionolin in Methylenviolett (freie Basen) um etwa 30 zu. Auch die Farbe der Lösungen und der festen Verbindungen, sowie einige Reactionen derselben sind zum Vergleich in die Tabelle eingetragen. Wie man sieht, sind die Rosanilinfarben schon durch ihr Verhalten gegen concentrirte H_2SO_4 oder HCl leicht von den ähnlichen Thiodiphenylaminderivaten zu unterscheiden.

	λ	λ'	λ''	Farbe der Lösung	Oberflächenfarbe	Farbe der Lösung in conc. H_2SO_4	conc. HCl
Methylenblau, HCl-salz	690	670	(620)	blau	broncef., indigof., grün	grün	blau (Stich grünlichbl.)
Methylenazur, „	665	650	600	blau, Stich violett, fluor.roth	broncef., grün	„	blau
Methylenviolett „	650	(635)	585	grauviolettroth bis violett	schwärzlich	(viol.) blau	„
Methylenviolett, frei	640	625	(575)	blauviolett, fluor. roth	canthar.-grün	„	„
			(λ''' 470)				
Thionin, HCl-salz	625	605	(565)	violett, Ablauf blau	„	grün	rein blau
Thionin, frei	620	610	—	violettroth, fluor. roth	braungelblich, grün	„	„
Imidothiodiphenylimid, $ZnCl_2$-doppelsalz	620	605	560	violettroth, Ablauf violett	kupferf. braun, schwach broncef. grün	grün, Abl. gelbgrün	violettroth
Isothionin, HCl-salz	580	(535)	—	violettblau, Ablauf roth		violett	„
Thionolin, „	605	(595)	555	purpurroth		(viol.) blau	blauviolett
Thionolin, frei	605	595	(560)	violettpurpurn, Abl. violett, fluor.roth	grün (gelblichgrün)	„	„
Thionol, HCl-verbindung in NaOH .	605	595	(515)	violett, fluor.roth	HCl-vbdg. : grün	blau (blauviolett)	roth
Oxythiodiphenylimid	—	—	—	(braun)	braun	schwärzlichblau	—
Fuchsin	560	550	—			gelb	gelb
Methylviolett (Hexamethyl-) . . .	605	600	(550)			gelbroth	orange
Alkaliblau (6 B)	640	590	—			blutroth	braun

Zur Kenntnifs des Jodstickstoffs;

von ***F. Raschig.***

(Eingelaufen den 30. Juni 1885.)

Ueber die Zusammensetzung des Jodstickstoffs finden sich die widersprechendsten Angaben. Sieht man von den Formeln ab, welche vorgeschlagen wurden, ehe man genügende analytische Methoden zur Untersuchung dieses Körpers besafs, so bleiben doch Ausdrücke wie NHJ_2 [Gladstone*), Stahlschmidt**)], NH_3, NJ_3 [Bunsen***)], NJ_3 [Stahlschmidt] und noch einige verwickeltere als Resultate zweifellos richtig ausgeführter Analysen bestehen; besonders die Angaben von Bunsen und Stahlschmidt stehen im schroffen Gegensatz zu einander. Freilich wird die von Gladstone angegebene und von allen Forschern mit Ausnahme Bunsen's angewandte Untersuchungsmethode, die darin besteht, dafs der frischgefällte und ausgewaschene Jodstickstoff durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure in Ammoniak und Jodwasserstoff übergeführt und aus dem Mengenverhältnifs dieser beiden auf das des Stickstoffs zum Jod geschlossen wird, gewöhnlich einen etwas zu hohen Jodgehalt ergeben, weil nämlich aller Jodstickstoff sich schon beim Auswaschen theilweise zersetzt unter Abscheidung einer geringen Menge von Jod, welche bei der Analyse als Jodwasserstoff auftritt. Von diesem Fehler frei, aufserdem viel bequemer ist die von Bunsen vorgeschlagene Methode, welche mit einer geringen Abänderung zu allen folgenden Versuchen diente : Der Jodstickstoff wird in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, wobei er in Ammoniak

*) Diese Annalen **78**, 234; Journ. f. prakt. Chem. **64**, 83.

** Pogg. Ann. **119**, 421.

***) Diese Annalen **84**, 1.

und Einfach-Chlorjod übergeht; das ihm etwa beigemischte Jod bleibt fast vollständig zurück, da es sich, wie besondere Versuche zeigten, nur in sehr geringer Menge in stark verdünnter Salzsäure löst; in einem bestimmten Theil der Lösung wird das Chlorjod auf dem Wasserbad vertrieben und das rückständige Chlorammonium mit Platinchlorid bestimmt; in einem anderen titrirt Bunsen das Chlorjod durch einen Ueberschufs von schwefliger Säure, der durch Jodlösung weggenommen wird, es scheint aber bequemer, durch Zusatz von Jodkalium eine äquivalente Menge Jod in Freiheit zu setzen und dieses durch unterschwefligsaures Natron zu bestimmen; die Hälfte des so gefundenen Jods stammt aus dem Jodstickstoff. Aber nur dann hat, wie Bunsen zeigt, diese Methode Geltung, wenn der Jodstickstoff sich *ohne* Jodausscheidung in Salzsäure löst; er mufs dann als ein Ammoniak, dessen Wasserstoff ganz oder theilweise durch Jod vertreten ist, das aber noch mit Ammoniak verbunden sein kann, aufgefafst werden.

Nach den bisherigen Angaben war die Existenzfähigkeit drei verschiedener Jodstickstoffe NJ_3, NHJ_2 und NH_2J, abgesehen von Verbindungen derselben untereinander oder mit Ammoniak anzunehmen, und es schien möglich, dieselben in der Weise rein zu erhalten, dafs man genau bestimmte Mengen von Ammoniak und Jod aufeinander einwirken liefs. Bestimmte Mengen Salmiak- und Jodjodkaliumlösung von bekanntem Gehalt wurden zusammen gebracht und in das Gemisch (welches sich unverändert hält, während Chlor mit Salmiak Chlorstickstoff giebt) gerade die Menge Natronlösung eingetropft, welche nöthig war, um das Ammoniak in Freiheit zu setzen und die bei der Reaction auftretende Jodwasserstoffsäure zu binden. Sofort fiel ein schwarzer Niederschlag, welcher schleunigst unter Druck abfiltrirt und mit kaltem Wasser 6 bis 10 mal gewaschen wurde. Dann wurde er sogleich in Salzsäure gelöst und wie angegeben analysirt.

Wurde auf diesem Wege versucht, nach der Gleichung :
$NH_4Cl + 6J + 4NaOH = NJ_3 + NaCl + 3NaJ + 4H_2O$
Trijodamin darzustellen, so erhielt man niemals Werthe, welche auf NJ_3 pafsten; das Verhältnifs des Jods zum Stickstoff wurde vielmehr gefunden :

$$\frac{J}{N} = 2{,}116;\ 1{,}885;\ 1{,}896;\ 2{,}030;$$

auch bei Anwendung einer um die Hälfte gröfseren Jodmenge war doch $\frac{J}{N} = 1{,}996$.

Die Resultate stimmen, so gut man es bei einem Körper erwarten kann, der sich so schnell zersetzt, dafs das Auswaschen kaum eine Minute dauern darf, auf die Formel :

$$NHJ_2 \left(\frac{J}{N} = 2\right).$$

Aehnliche Werthe ergab der Versuch, Dijodamin nach der Gleichung :
$NH_4Cl + 4J + 3NaOH = NHJ_2 + NaCl + 2NaJ + 3H_2O$
zu erhalten; es war

$$\frac{J}{N} = 1{,}987;\ \ 1{,}942;\ \ 1{,}894;\ \ 1{,}94;\ \ 1{,}86.$$

Monojodamin sollte nach der Gleichung :
$NH_4Cl + 2J + 2NaOH = NH_2J + NaCl + NaJ + 2H_2O$
entstehen; aber der hier fallende Niederschlag, der sich bei weitem nicht so schnell zersetzte, wie der eben erwähnte, ergab :

$$\frac{J}{N} = 1{,}657;\ \ 1{,}561;\ \ 1{,}589,$$

was zur Formel NH_3NJ_3 $\left(\frac{J}{N} = 1{,}5\right)$ pafst. Auch wenn man etwas mehr Ammoniak in Reaction treten liefs blieb der Werth derselbe $\left(\frac{J}{N} = 1{,}475;\ 1{,}487\right)$; sogar der bei Behandlung von Jodjodkaliumlösung mit einer sehr grofsen Menge

concentrirter Ammoniaklösung entstehende Jodstickstoff $\left(\frac{J}{N} = 1{,}476;\ 1{,}460\right)$ ist derselbe Körper, den man Sesquijodamin nennen kann.

Monojodamin ist also, wenn es überhaupt existenzfähig ist, jedenfalls auf diesem Wege nicht zu erhalten, eben so wenig Trijodamin, obgleich es, wie später zu zeigen ist, wirklich existirt. Ganz ähnliche Resultate geben auf dieselbe Art angestellte Versuche, aus salzsaurem Methylamin das Mono- und Dijodmethylamin darzustellen. Man mag die Mengenverhältnisse abändern wie man will, immer entsteht ein rothbrauner Niederschlag, dessen Analyse, genau wie beim Jodstickstoff ausgeführt, ergab : $\frac{J}{N} = 1{,}907;\ 2{,}134;\ 2{,}019;\ 1{,}903$. Es liegt also Dijodmethylamin vor, derselbe Körper, den schon Würtz*) durch Fällen von Methylaminlösung mit Jod als granatrothen Niederschlag enthielt.

Aus alkoholischer Jodlösung hat Bunsen mit alkoholischem Ammoniak das Sesquijodamin erhalten; wässeriges Ammoniak giebt dasselbe Resultat :

$$\frac{J}{N} = 1{,}48;\ 1{,}42;\ 1{,}62;\ 1{,}46.$$

Stahlschmidt und Gladstone behaupten, nach Bunsen's Vorschrift nur Dijodamin erhalten zu haben; aus concentrirter alkoholischer Jodlösung mit dem 3 bis 4fachen Volum concentrirten wässerigen Ammoniaks erhielt Stahlschmidt nur Trijodamin; eine genaue Wiederholung seines Versuchs ergab jedoch $\frac{J}{N} = 1{,}635$.

Mitscherlich hat gefunden, dafs eine Jodlösung in Königswasser, welche Einfach-Chlorjod enthält, bei Ammoniak-

*) Ann. chim. phys. [3] **30**, 443.

zusatz den ganzen Jodgehalt als Jodstickstoff fallen läfst. Auch hierbei entsteht Sesquijodamin :

$$\frac{J}{N} = 1{,}465;\quad 1{,}482;\quad 1{,}603;\quad 1{,}443.$$

Bunsen dagegen erhielt aus einer solchen Lösung einen Körper $4NJ_3, NH_3$.

Die Abweichungen der dargelegten Resultate von denen anderer Forscher, ebenso auch der letzteren unter sich, obgleich z. B. Gladstone und Stahlschmidt absichtlich genau nach Bunsen's Angaben arbeiteten, sind so auffallend, dafs man veranlafst ist, sie durch solche Nebenumstände bei der Ausführung der Operationen zu erklären, welche man für gewöhnlich des Erwähnens nicht für werth hält. In der That ist die Zeitdauer, welche von der Darstellung des Jodstickstoffs bis zu seiner Auflösung in Chlorwasserstoff vergeht, von Wichtigkeit. Zu allen angeführten Analysen war der Körper nur so lange ausgewaschen worden, als zur Entfernung des Ammoniaküberschusses unbedingt nöthig war; in höchstens 2 Minuten war diese Operation beendet. Behandelt man ihn aber sehr lange mit Wasser, wie es unumgänglich ist, sobald man durch Decantiren auswäscht (Stahlschmidt), da der Jodstickstoff sich gewöhnlich sehr langsam absetzt, so erleidet er unabhängig von der schon bekannten Zersetzung in Jod, Stickstoff, Jodammonium und jodsaures Ammonium eine Veränderung, bei der der schwarze flockige Körper allmählich in einen dunkelbraunen pulverigen übergeht, die Analyse zeigt dann, dafs der Jodstickstoff Ammoniak, unter Umständen seine Gesammtmenge, verloren hat. So ergab aus Jodjodkalium gefällter sehr lange gewaschener Jodstickstoff die Werthe $\frac{J}{N} = 1{,}757;\ 1{,}851;\ 1{,}922$; nach noch längerer Behandlung mit Wasser : $\frac{J}{N} = 2{,}66;\ 3{,}10$; ebenso aus alkoholischer Jod-

lösung $\frac{J}{N} = 2{,}302$; 2,581; 2,767; 2,859; und aus Jodlösung in Königswasser: $\frac{J}{N} = 2{,}99$.

Doch ist die Gröfse des Ammoniakverlustes sicher nicht allein von der Zeit, die zum Auswaschen gebraucht wird, abhängig, sondern auch von der Art der Darstellung; manche Jodstickstoffe verloren schon nach 15 bis 20 Minuten ihren ganzen Ammoniakgehalt, während andere noch nach Stunden viel davon zurückhielten. Das aus Chlorjod mit wässerigem Ammoniak gefällte Sesquijodamin gab selbst bei 3stündiger Behandlung mit absolutem Alkohol kein Ammoniak ab $\left(\frac{J}{N} = 1{,}53\right)$; als es dann aber noch 30 Minuten mit Wasser gewaschen wurde, war $\frac{J}{N} = 2{,}08$.

Nach diesen Ergebnissen dürften sich die verschiedenen Angaben über die Natur des aus Jodlösungen durch Ammoniaküberschufs gefällten Jodstickstoffs dadurch erklären, dafs das Sesquijodamin, welches in allen Fällen zuerst entstanden ist, während des Auswaschens allmählich in Dijodamin oder gar in Trijodamin überging.

Der Uebergang des Sesquijodamins in Trijodamin macht es sehr wahrscheinlich, dafs dem ersteren die Constitution $NH_3 + NJ_3$ zukommt und nicht $NHJ_2 + NH_2J$, wie Wislicenus*) annimmt.

Ob dem nach den erwähnten Vorschriften dargestellten *Di*jodamin wirklich die Constitution NHJ_2 zukommt, oder ob es nicht vielleicht als $NH_3 + 2\,NJ_3$ zu betrachten ist, läfst sich leider durch andauernde Behandlung mit Wasser nicht entscheiden, weil der Körper sich zu schnell unter Stickstoff-

*) Lehrbuch der anorgan. Chemie 1877, S. 293.

entwickelung und Jodabscheidung zersetzt. Versuche, die Constitution des Jodstickstoffs durch Ersetzung der Jodatome durch andere Radicale aufzuklären, mifslangen. Bei Behandlung mit Kalilösung oder mit Silberoxyd bildet sich keine salpetrige Säure, obgleich dies die einfachste Umsetzung wäre :

$$NJ_3 + 3\,KOH = N(OH)_3 + 3\,KJ;$$
$$N(OH)_3 = HNO_2 + H_2O.$$

Durch Behandlung des in absolutem Alkohol suspendirten Jodstickstoffs mit Natriumalkoholat lassen sich keine Aethoxylgruppen an den Stickstoff binden; der Jodstickstoff wird sofort gelöst, aber es entsteht nur Ammoniak, Jodoform und Ameisensäure; er verhält sich hier also wie freies Jod. Nur in Ammoniak ist Jodstickstoff glatt überführbar; sehr merkwürdig ist, dafs diese Umwandlung auch durch Cyankalium bewirkt wird. Schon Millon*) fand, dafs Jodstickstoff von Cyankaliumlösung augenblicklich zu einer klaren farblosen Flüssigkeit gelöst wird; die dabei vorgehende Reaction konnte er nicht aufklären. Operirt man mit bekannten Mengen von Jodstickstoff, die man durch Lösen einer gewogenen Menge Jod in Königswasser und Fällen mit Ammoniak leicht erhält, und setzt bis zur vollständigen Lösung Cyankalium hinzu, so zeigt sich, dafs auf jedes Jodatom im Jodstickstoff 1 Mol. Cyankalium verbraucht wird. Da dabei Jodcyan entsteht, welches leicht mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften durch Ausschütteln mit Aether zu erhalten ist, so mufs folgende Gleichung bestehen :

$$NJ_3 + 3\,KCy + 3\,H_2O = NH_3 + 3\,KOH + 3\,JCy.$$

Dies Auftreten einer Verbindung zweier Halogene bei Gegenwart von zwei starken Basen ist recht bemerkenswerth; auch bei noch so grofsem Ammoniaküberschufs tritt die Reaction

*) Journ. f. prakt. Chem. **17**, 1.

ein. Auch hier verhält sich Jodstickstoff dem freien Jod ähnlich, welches sich in Cyankalium zu Jodkalium und Jodcyan löst.

Schwefelcyankalium nimmt ebenfalls, wenn auch nicht ganz so schnell, Jodstickstoff auf, sobald Ammoniak zugegen ist und es läfst sich auf demselben Wege nachweisen, dafs ein Molecul Rhodankalium für vier Jodatome ausreicht. Da Cyanjodid und Schwefelsäure nachweisbar sind, ist die Reaction folgende :

$$3\,KSCy + 4\,NJ_3 + 15\,H_2O$$
$$= 4\,NH_3 + 3\,KOH + 3\,H_2SO_4 + 9\,HJ + 3\,JCy,$$

wobei natürlich Schwefelsäure und Jodwasserstoff sich in angemessener Weise auf die vorhandenen Basen vertheilen.

Die Angabe*), ein Gemenge von Jodsäure und Salzsäure gebe mit Ammoniak Jodstickstoff, ist nur bedingt richtig. Löst man Jodsäure in ziemlich concentrirter Salzsäure auf, so entwickelt sich Chlor; es entsteht Chlorjod und beim Uebersättigen mit Ammoniak fällt Jodstickstoff nieder. Mischt man aber verdünnte Salzsäure mit wässeriger Jodsäurelösung, so entsteht allerdings unter Gelbfärbung der Flüssigkeit in geringer Menge Chlorjod, welches durch Ausschütteln mit Aether zu erhalten ist, aber da das dabei entstehende Chlor nicht entweicht, so fällt beim Uebersättigen mit Ammoniak kein Jodstickstoff aus, sondern es bilden sich unter Entfärbung Jodsäure und Salzsäure zurück. Erst wenn man das Gemisch gekocht hat, so dafs das vorher gelöste Chlor entweichen mufste, tritt auf Ammoniakzusatz Jodstickstoffbildung ein. Genau so, wie eine verdünnte Lösung von Jodsäure in Salzsäure verhält sich die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man Jod in seinem 10 bis 20 fachen Gewicht Wasser suspendirt und so lange Chlor hindurch leitet, bis eine hellgelbe klare Lösung entstanden ist. Diese Flüssigkeit, welche, mit

*) v. Fehling, Handwörterbuch der Chemie III, S. 895.

Kali neutralisirt, beim Verdunsten Krystalle von Chlorkalium und jodsaurem Kali giebt, enthält Chlorjod, giebt aber mit Ammoniak erst dann Jodstickstoff, wenn das freie Chlor, das in ihr vorhanden ist, durch Kochen entfernt ist. So liefert auch eine Lösung von Jod in Königswasser, mit einer hinreichenden Menge Chlorwasser versetzt, *keinen* Jodstickstoff, sondern entfärbt sich mit Ammoniak.

Von dem aus Jodlösungen gefällten Jodstickstoff ist der aus festem Jod durch Schütteln mit Ammoniaklösung entstehende allen seinen Eigenschaften nach durchaus verschieden. Während *jener nur* im trockenen Zustande explodirt, im feuchten aber auf keine Weise dazu zu bringen ist, auch bei kurze Zeit dauernder Behandlung mit Wasser sich kaum verändert, besteht *dieser* sehr explosive Körper nur in Berührung mit Ammoniak. Kommt er mit Wasser in Berührung, so verändert er seine Farbe von schwarz in braun [Stas*)]; wäscht man häufiger aus, so erfolgen kleine Detonationen, welche Theile des Niederschlags umherschleudern [Serullas**)]. Wartet man nicht so lange, sondern bringt ihn schon vorher mit Salzsäure zusammen, so erfolgt auch dann häufig eine Explosion, die manchmal das Gefäfs zertrümmert; in den Fällen, wo Lösungen in Chlorwasserstoff gewonnen wurden, gaben diese recht verschiedenartige Resultate :

$$\frac{J}{N} = 0{,}57;\ 0{,}88;\ 0{,}94;\ 0{,}85;\ 0{,}63;\ 0{,}89;\ 0{,}51;\ 0{,}48.$$

Diese Angaben sind aber schon deswegen unbrauchbar, weil beim Lösen in Chorwasserstoff regelmäfsig Gasentwickelung eintritt, und weil ferner eine grofse Menge Jod zurück-

*) Untersuchungen über d. Gesetze der chem. Proportionen. Leipzig 1867, S. 138.

) Pogg. Anal. **17, 312.

bleibt, das wohl einen integrirenden Bestandtheil des Moleculs gebildet hat. Um zu verhüten, dafs mechanisch Jod vom Jodstickstoff umschlossen wurde, waren alle Präparate durch Eintragen von in Wasser suspendirtem, sehr fein vertheiltem Jod, wie es durch Fällen einer Jodjodkaliumlösung mit Wasser entsteht (Stas, a. a. O.), in kräftig geschüttelte Ammoniaklösung dargestellt. Bineau*) scheint *diesen* Jodstickstoff untersucht zu haben, nach einer Explosion unter Wasser, die er beschreibt, zu schliefsen; da er aber über die Darstellung und Reinigung gar nichts angiebt, so ist auch die gefundene Formel NHJ_2 nicht sichergestellt. Stas (a. a. O.) hält diesen Körper ebenfalls für Dijodamin, ohne aber sich auf Analysen zu stützen; eben so wenig giebt eine neuere Arbeit von Guyard**) sichere Kenntnifs von der Zusammensetzung dieses Körpers, sodafs diese Frage als eine offene zu betrachten ist.

Berlin, II. chemisches Universitätslaboratorium.

Verhalten einiger organischen Jodstickstoffe;

von *Demselben.*

(Eingelaufen den 12. Juli 1885.)

Salzsaures Methylamin geht vollständig in Dijodmethylamin über, wenn man es mit der nöthigen Menge Natronlauge versetzt und dann auf einmal das berechnete Quantum von Jod in Jodkalium gelöst hinzugiebt :

---

*) Journ. f. prakt. Chem. **37**, 116; Ann. chim. phys. [3] **15**, 71.

) Compt. rend. **97, 526.

$$CH_3NH_2HCl + 4J + 3NaOH$$
$$= CH_3NJ_2 + NaCl + 2NaJ + 3H_2O.$$

Sorgt man dafür, dafs für jedes Gramm aufgewendetes Jod etwa 50 bis 100 cbcm Flüssigkeit vorhanden sind, so fällt sofort ein braunrother Niederschlag, der nach wenigen Minuten ziegelroth wird und sich schnell so absetzt, dafs er leicht abfiltrirt werden kann. Frisch dargestellt ist er in Salzsäure vollständig löslich; getrocknet, langsamer aber auch unter Wasser, zersetzt es sich bald unter Braunfärbung; dann läfst Salzsäure einen Rückstand von Jod. Auf Zusatz von Ammoniak geht in Wasser suspendirtes Dijodmethylamin sofort in schwarzes Dijodamin über:

$$CH_3NJ_2 + NH_3 = NHJ_2 + CH_3NH_2.$$

Es wurde gefunden $\frac{J}{N} = 2{,}06; 2{,}03$; das aus der Lösung in Salzsäure dargestellte Platinchloriddoppelsalz hatte 44,23 pC. Pt; berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$: 43,93, für $(NH_3CH_3)_2PtCl_6$: 41,30. Auf Zusatz von Kalilauge schlägt die ziegelrothe Färbung des Dijodmethylamins in eine gelbbraune um; die Zusammensetzung bleibt aber dieselbe: $\frac{J}{N} = 1{,}96$; Pt = 41,25; 41,06. Schon Stahlschmidt*) erhielt aus den Producten der Einwirkung des Jodmethyls auf Jodstickstoff eine Flüssigkeit, die mit Kalilauge ein *gelbes* Dijodmethylamin lieferte. Läfst man unter zeitweiligem Umschütteln Dijodmethylamin mehrere Tage mit Kalilauge stehen, so löst es sich vollständig ohne jede Gasentwickelung zu einer farblosen Flüssigkeit, welche zurückgebildetes Methylamin, Jodkalium und jodsaures Kali enthält:

$$3CH_3NJ_2 + 6KOH = 3CH_3NH_2 + 2KJO_3 + 4KJ.$$

Säuert man eine solche Lösung vorsichtig an, so wird Jod in Freiheit gesetzt, welches mit dem vorhandenen Methylamin sofort

*) Pogg. Ann. **119**, 425.

Dijodmethylamin bildet, das durch einen Ueberschufs von Salzsäure natürlich wieder zu Methylamin und Chlorjod gelöst wird. Wäre, wie man wohl erwarten durfte, durch Einwirkung der Kalilösung das Jod im Dijodmethylamin durch Hydroxyl ersetzt worden, so durfte beim Ansäuern kein Dijodmethylamin wieder ausfallen.

Joddimethylamin $(CH_3)_2NJ$ wurde bisher nicht beschrieben. Es wird in berechneter Menge genau wie Dijodmethylamin erhalten :

$$(CH_3)_2NHHCl + 2J + 2NaOH$$
$$= (CH_3)_2NJ + NaCl + NaJ + 2H_2O$$

und fällt als schwefelgelber, beim Umrühren sich schnell absetzender Niederschlag von schwachem jodoformartigen Geruch; $\frac{J}{N} = 1{,}04;\ 0{,}97;\ 1{,}12$. Auch in feuchtem Zustande wird es bald unter Zersetzung dunkel; auf porösen Thonplatten getrocknet zersetzt es sich bei Berührung mit einem heifsen Körper gerade wie Dijodmethylamin durch seine ganze Masse unter Ausstofsung von Joddämpfen, doch ohne Explosion. In Wasser suspendirt geht es mit Ammoniak nach wenigen Minuten in einen schwarzen Körper über, der sich als Sesquijodamin erweist : $\frac{J}{N} = 1{,}58$. Mit Kalilauge versetzt ändert Joddimethylamin seine gelbe Farbe in eine grüngelbe um; die Zusammensetzung bleibt dieselbe : $\frac{J}{N} = 1{,}05$. Nach 24 Stunden ist der Körper von Kali vollständig aufgelöst; auch hier ist Dimethylamin zurückgebildet worden und Jodkalium und jodsaures Kali entstanden; denn beim Ansäuern der Lösung fällt wieder Joddimethylamin aus.

Dijodmethylamin und Joddimethylamin lösen sich mit Leichtigkeit in Cyankaliumlösungen auf und die Reaction, welche dabei eintritt, ist wohl zweifellos dieselbe, wie beim

Jodstickstoff; es entsteht Jodcyan, Kaliumhydroxyd und die ursprüngliche Base wird zurückgebildet. Joddimethylamin ist auch in Alkohol und in Aether in geringer Menge löslich und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als gelbe, sich schnell dunkel färbende Kruste zurück.

Die Analysen dieser substituirten Jodstickstoffe wurden genau wie die des Jodstickstoffs selbst ausgeführt; nur wurden die Platindoppelsalze, entsprechend der gröfseren Löslichkeit der organischen Platinsalmiake, mit stark ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen.

Dijodäthylamin und Joddiäthylamin werden genau wie die Methylverbindungen als ziegelrothe resp. orangegelbe Niederschläge erhalten; sie zersetzen sich aber schon nach wenigen Secunden unter Bildung von Jodoform und von schmierigen dunkelblauen Flüssigkeiten, die sich *nicht* in Salzsäure lösen und beim Erhitzen Joddämpfe ausstofsen. Diese unerquicklichen Körper entstehen *sofort*, wenn mehr als die berechnete Menge der Basis im Verhältnifs zum Jod vorhanden ist; ein solches Zersetzungsproduct war auch die dunkle Flüssigkeit, welche Würtz*) aus Aethylamin auf Zusatz von Jodlösung erhalten und als Dijodäthylamin beschrieben hat.

Berlin, II. chemisches Universitätslaboratorium.

---

*) Ann. chim. phys. [3] **30**, 478.

Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele;

von *O. Wallach.*

Dritte Abhandlung.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 1. August 1885.)

Borneol.

Die Umwandlung von Campher in Borneol vollzieht sich, wie Jackson und Menke*) und dann Immendorff**) gezeigt haben, mit Hülfe von metallischem Natrium und Alkohol leicht. Geeignet um schnell zu einem sehr reinen Borneol zu gelangen erwies sich mir folgendes Verfahren.

Je 50 g Campher werden in einem geräumigen Kolben in 500 cbcm Alkohol von 96 pC. gelöst und der Kolben an einem Rückflufskühler mit weitem Kühlrohr befestigt, durch welches man nach und nach 60 g kleingeschnittenes Natrium in den Alkohol einträgt. Die Operation soll etwa eine Stunde in Anspruch nehmen und die eintretende freiwillige Erwärmung der Flüssigkeit nicht durch Abkühlung herabgedrückt werden; vielmehr ist es bei schliefslicher Verlangsamung der Reaction zweckmäfsig, durch Hinzufügen von (etwa 50 cbcm) Wasser (wobei der Kolbeninhalt stark umgeschüttelt werden mufs) die Auflösung der letzten Quantitäten Natrium zu beschleunigen.

Wenn alles Natrium verbraucht ist, so giefst man das Product in 3 bis 4 Liter kaltes Wasser, sammelt nach dem Absetzen das ausgeschiedene Borneol auf einem Colirtuch

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 16, 2730.

) Daselbst **17, 1036.

und befreit es durch Waschen mit Wasser möglichst von anhaftendem Alkali.

Die auf ungebrannten Tellern getrocknete Masse wird schliefslich aus leicht siedendem Petroläther umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel erhält man das Borneol dann sogleich in ausgezeichneten, meist tafelförmig ausgebildeten Krystallen.

Das reine Borneol schmilzt etwas höher als gewöhnlich angenommen wird, nämlich nicht bei 198 bis 199°, sondern *bei 206 bis 207°*. Nur in einer bisher unbeachtet gebliebenen Bestimmung von Plowman*) finde ich diesen Schmelzpunkt auch angegeben.

Beiläufig ist bei der Bestimmung des Borneolschmelzpunktes darauf zu achten, dafs man nicht zu wenig Substanz in die Capillarröhrchen füllt. Das Borneol verflüchtigt sich nämlich vor dem Schmelzen so lebhaft, dafs bei Anwendung kleiner Mengen Substanz die Röhrchen leer sind, ehe die Temperatur des Schmelzpunkts erreicht ist.

Borneolbromid und Borneolbromhydrat.

Das Borneol verbindet sich direct mit Brom. Diese Verbindung, obgleich sehr charakteristisch, ist bisher übersehen worden. Kachler, welcher Brom direct auf Borneol einwirken liefs**), erhielt kein gut definirbares Product. In sehr schöner Form entsteht Borneolbromid auf folgendem Wege.

5 g Borneol werden in 60 cbcm kaltem Petroläther gelöst und zu der Lösung 5 g Brom gefügt.

Schon nach wenigen Augenblicken erfüllt sich dann das Gefäfs mit schönen Krystallblättern oder Nadeln von

---

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1874, 537.

) Diese Annalen **164, 78.

gelbrother Farbe. Das Brom ist in diesem Product sehr lose gebunden und schon beim Abpressen der Substanz findet eine beständige Zersetzung statt.

Brombestimmungen in Material von verschiedenen Darstellungen gaben folgendes Resultat :

I.	1)	0,2615 g	gaben	0,2670	AgBr,	entspr.	0,1137	Br.
II.	2)	0,2422 g	„	0,2550	„	„	0,1080	„
	3)	0,2500 g	„	0,2580	„	„	0,1098	„
III.	4)	0,3660 g	„	0,3630	„	„	0,1546	„
	5)	0,4243 g	„	0,4238	„	„	0,1805	„
IV.	6)	0,2715 g	„	0,2890	„	„	0,1230	„

	Berechnet für		Gefunden					
	$(C_{10}H_{18}O)_2Br_2$	$C_{10}H_{18}O.Br_2$	I.	II.		III.		IV.
Br	34,17	50,77	43,48	44,83	43,94	42,23	42,53	45,32.

Diese Analysen weisen darauf hin, dafs beim Zusammenbringen von Borneol mit Brom wesentlich das Bromid $C_{10}H_{18}O.Br_2$ entsteht, dem jedoch wechselnde Mengen einer bromärmeren Substanz, wahrscheinlich der Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2.Br_2$ beigemengt sind.

Das Borneol erweist sich demnach bezüglich seiner Verbindbarkeit mit Brom dem isomeren *Cineol* sehr ähnlich. Ich habe nun früher angegeben, dafs Cineol sich in mehreren Verhältnissen mit Brom zu vereinigen scheine*) und ich will die Resultate der inzwischen erfolgten näheren Untersuchung hier einschalten.

Bringt man eine Auflösung von *Cineol* in Petroleumäther mit *überschüssigem* Brom in Berührung, so scheidet sich eine Substanz aus, deren Bromgehalt der Formel $C_{10}H_{18}O.Br_2$

*) Diese Annalen **225**, 303. Ich will bei der Gelegenheit bemerken, dafs man bei der Einwirkung von Jod auf Cineol auch verschiedene *Jodide* erhalten kann; ein unbeständiges, das nach einiger Zeit zu einer schwarzen Flüssigkeit zerfliefst und ein beständiges. Auf letzteres beziehen sich die früher (a. a. O. S. 306) gemachten Angaben.

nahe kommt (vergl. die Analysen a. a. O.), bei Anwendung von weniger Brom und namentlich aus der von dem zuerst ausgefallenen Product abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt eine heller gefärbte Substanz in schönen Nadeln aus, deren Analyse zu der Formel $(C_{10}H_{18}O)_2Br_2$ führt.

1. 0,2020 g gaben 0,1617 AgBr, entspr. 0,0689 Br.
2. 0,2136 g „ 0,1708 „ „ 0,0727 „
3. 0,1772 g „ 0,1469 „ „ 0,0625 „
4. 0,1660 g „ 0,1324 „ „ 0,0563 „

	Berechnet für $(C_{10}H_{18}O)_2Br_2$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
Br	34,17	34,05	34,04	35,27	33,91.

Wie schon angedeutet bestehen die rothen Krystalle von Borneolbromid aus einer losen Molecularverbindung von Borneol mit Brom. Abgesehen von der Farbe spricht dafür folgendes Verhalten des Präparats. In Berührung mit wässeriger Kalilauge oder mit Alkohol zersetzt sich die Verbindung schnell. Dabei wird theils *Borneol* rückgebildet, theils macht sich die oxydirende Wirkung des Broms geltend und es entsteht *Campher*. Beide Verbindungen wurden durch die Art ihrer Krystallisation aus Petroleumäther und durch Schmelzpunktsbestimmungen mit Sicherheit identificirt.

Beim Aufbewahren zersetzt sich das Borneolbromid sehr bald. Läfst man es mit Petroleumäther überschichtet in verschlossenen Gefäfsen stehen, so bemerkt man, dafs die Krystalle allmählich zerfallen; die rothe Farbe verschwindet und an Stelle des ursprünglich vorhandenen Products bleibt ein schweres weifses Krystallpulver unter dem Kohlenwasserstoff zurück, der nunmehr viel Bromwasserstoffgas gelöst enthält. Uebergiefst man die weifse Krystallmasse mit Alkohol, so erhält man nach dem Verdunsten desselben reines, in Petroläther leicht lösliches Borneol mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

Die Analyse der auf Thonplatten abgesaugten und dann zwischen Papier abgepreſsten Krystalle ergab :

0,3625 g gaben 0,1820 AgBr, entspr. 0,0775 Br oder 21,38 pC. Br.

Dieser Bromgehalt und die Art der Zersetzung der Substanz legte den Gedanken nahe, daſs man es mit einer *Verbindung von Bromwasserstoff mit Borneol* zu thun habe und der Versuch hat die Richtigkeit dieser Vermuthung vollständig bestätigt.

Leitet man in Borneol, das in Petroleumäther gelöst ist, gasförmige Bromwasserstoffsäure ein, so erfolgt bald die Ausscheidung eines dicken weiſsen krystallinischen Niederschlages, der die gröſste Aehnlichkeit mit dem aus Borneolbromid entstandenen Product hat.

Die Analyse ergab :

0,2410 g gaben 0,1195 AgBr = 0,0507 Br.
0,3759 g „ 0,1901 „ = 0,0809 „

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{10}H_{18}O.BrH$	$(C_{10}H_{18}O)_2.BrH$		
Br	34,02	20,55	21,03	21,53.

Das Borneol verbindet sich mithin eigenthümlicher Weise zu zwei Moleculen mit einem Molecul Bromwasserstoff zu einer losen, mit Wasser und Alkohol wieder in ihre Bestandtheile zerfallenden Verbindung und zeigt also auch in dieser Beziehung analoges Verhalten wie das Cineol.

Schliefst man das trockene rothgelbe Borneolbromid für sich in Röhren ein, so ist je nach der herrschenden Temperatur früher oder später, jedenfalls aber nach einigen Tagen die Verbindung entfärbt und der Röhreninhalt besteht aus einer syrupösen Flüssigkeit, welche reichlich mit durchsichtigen Krystallen durchsetzt ist. Unter dieser Masse bemerkt man die Absonderung von etwas Wasser. Die Röhre öffnet sich zwar ohne wesentlichen Druck, dem Röhreninhalt entsteigen aber dicke Dämpfe von Bromwasserstoff, ein Zeichen dafür,

dafs das ursprünglich lose gebundene Brom substituirend gewirkt hat. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Petroläther abgewaschen und durch ihre Eigenschaften und die Analyse als Borneolbromhydrat erkannt.

0,2295 g gaben 0,1170 AgBr = 0,0498 Br = 21,71 pC. Br.
0,5191 g „ 0,2624 „ = 0,1117 „ = 21,52 „ „

Die von dem Bromhydrat getrennte syrupöse Masse konnte auch zum Erstarren gebracht werden. Sie enthält u. a. wahrscheinlich gebromte Derivate des Camphers und Bornylbromid. Diese Producte sind aber einstweilen nicht untersucht worden.

Borneoljodhydrat.

Eine Borneollösung mit Chlorwasserstoffgas behandelt schied keine in Petroleumäther unlösliche Salzsäureverbindung ab.

Um so leichter bildet sich das dem Bromhydrat entsprechende *Jodhydrat*, wenn man gasförmige Jodwasserstoffsäure in eine Lösung von Borneol in Petroläther einleitet. Schon nach wenigen Augenblicken fällt ein weifses Krystallmehl aus, das nach dem Abwaschen mit Petroläther und Abtrocknen analysirt wurde.

0,3040 g gaben 0,1620 AgJ = 0,0875 J.

	Berechnet für $(C_{10}H_{18}O)_2 . HJ$	Gefunden
J	29,09	28,79.

Das Jodhydrat hat also die Formel $(C_{10}H_{18}O)_2 . HJ$. Die ursprünglich farblose Verbindung färbt sich am Licht und an der Luft bald gelb und zersetzt sich beim Aufbewahren (auch in geschlossenen Gefäfsen) mit der Zeit vollkommen. Im übrigen verhält sie sich wie das Borneolbromhydrat.

Bornylchlorid *), $C_{10}H_{17}Cl$.

Kachler**) bereitete Bornylchlorid, indem er 1 Th. Borneol mit der $1^1/_2$ fachen Menge Phosphorpentachlorid in kleinen Parthien zusammenbrachte, die Masse *ein bis zwei Tage* stehen liefs und dann durch Waschen mit kaltem Wasser das Bornylchlorid von den anhaftenden Phosphorverbindungen befreite. Dabei wurde das Auftreten öliger Nebenproducte wahrgenommen.

Ich habe gefunden, dafs die Bildung von Bornylchlorid, ohne dafs störende Nebenproducte entstehen, in ebenso schneller wie eleganter Weise sich bei Anwendung des folgenden Verfahrens vollzieht.

60 g (1 Mol.) Phosphorpentachlorid werden in einem mit Schwefelsäureverschlufs versehenen Kolben mit 80 cbcm möglichst niedrig siedenden ***) Petroläthers übergossen und zu dieser Masse, indem man den Kolbenverschlufs vorübergehend lüftet, 45 g (1 Mol.) Borneol in kleinen Parthien (zu etwa 5 bis 8 g) hinzugeschüttet. Mit der Zugabe einer zweiten Parthie Borneol wartet man, bis die bei dem Zusammentreffen der Verbindungen alsbald lebhaft beginnende Salzsäureentwickelung aufgehört hat. Nach etwa *einer halben Stunde* ist die Reaction beendet. Man giefst nun die klare Flüssigkeit von den geringen Mengen nicht verbrauchten Chlorphosphors in einen starkwandigen, etwa 1 Liter fassenden

---

*) Nachdem ich gezeigt habe, dafs das Borneol sich u. U. mit Halogenen direct verbindet, werden die bisher üblichen Namen: Borneolchlorid, Borneolbromid für die Verbindungen $C_{10}H_{17}Br$, $C_{10}H_{17}Cl$ mifsverständlich. Ich nenne daher das in dem Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$ enthaltene Radical $C_{10}H_{17}$ *Bornyl* und demnach die Verbindungen $C_{10}H_{17}Br$, $C_{10}H_{17}Cl$ Bornylbromid, Bornylchlorid u. s. f.

) Diese Annalen **197, 93.

***) Der Aether mufs jedenfalls vollständig bei Wasserbadtemperatur übergehen.

Scheidetrichter ab, den man bis zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllt hat. Es wird darauf der Phosphorverbindungen und Bornylchlorid enthaltende Petroläther (selbstverständlich unter entsprechend häufiger Lüftung des Stöpsels) mit dem (nach Mafsgabe der eintretenden Wärmeentwicklung ein- bis zweimal zu erneuernden) Wasser kräftig durchgeschüttelt. Die Phosphorverbindungen werden so zerstört und gehen mit Salzsäure in das Wasser, während das Bornylchlorid im Petroläther gelöst bleibt. Die letzte Spur der Phosphorverbindungen kann man dadurch fortnehmen, dafs man den Aether zuletzt mit einigen Cubikcentimetern Alkohol durchschüttelt und letzteren durch nochmaliges Schütteln mit Wasser wieder entfernt. Das Waschen mit Alkohol kann aber meist ganz unterbleiben.

Nach genügendem Waschen, das kaum mehr als $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde in Anspruch zu nehmen braucht, gieſst man den klar abgehobenen Petroläther in eine gröfsere, *möglichst flache* Schale aus. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Bornylchlorid, die man durch Umrühren und Aufblasen eines trockenen Luftstroms sehr beschleunigen kann. Die Anwendung von Wärme zur Beförderung der Verdunstung ist dagegen zu widerrathen, da das Bornylchlorid sehr flüchtig ist und man somit leicht erheblichen Substanzverlust erleidet.

Bei richtig geleiteten Operationen erhält man nach dem vollkommenen Abblasen des Petroläthers etwa das gleiche Gewicht vom angewandten Borneol an trockenem, krystallinischen Bornylchlorid, das für die meisten Umsetzungen direct verwendbar ist.

Das campherähnlich riechende Bornylchlorid ist ungemein löslich in Petroläther, etwas weniger in Alkohol, aus dem man es in fadenförmigen Krystallen erhält.

Trotz grofser äufserer Aehnlichkeit mit dem Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$, das durch Addition von 1 Mol. Salzsäure zu

Terpentinöl (Pinen) entsteht, ist das Bornylchlorid von diesem doch sicher *vollkommen verschieden*, was sich namentlich in der sehr viel gröfseren *Zersetzlichkeit* des Borneolderivats ausspricht.

Camphen, $C_{10}H_{16}$.

Kachler stellte aus Bornylchlorid Camphen dar*), indem er das Chlorid in zugeschmolzenen Röhren mit der 40fachen Menge Wasser auf 90 bis 95° erhitzte, und giebt an, dafs sich „die Abspaltung von Salzsäure dadurch glatter gestalten läfst, dafs man das Chlorid mit viel Wasser und etwas Kalilauge oder besser gebrannter Magnesia in Röhren auf eine Temperatur von nicht über 95° erhitzt und die Wärme durch wenigstens 20 Stunden andauern läfst."

Dafs sich unter den von Kachler angegebenen Bedingungen Bornylchlorid in Camphen verwandelt, kann ich vollkommen bestätigen. Für die Umwandlung gröfserer Mengen Chlorid ist diese Methode indefs wegen der grofsen Quantität des anzuwendenden Wassers, des Arbeitens in geschlossenen Gefäfsen und der Zeitdauer der Einwirkung höchst unbequem. Besser ist es schon, die Zerlegung des Bornylchlorids durch etwa halbstündiges Kochen von 1 Mol. Chlorid mit 1 Mol. Natriumalkoholat vorzunehmen. Dabei entstehen jedoch neben Camphen etwas ölige Nebenproducte.

Man kann nun aber *beliebige Quantitäten Bornylchlorid in wenigen Minuten in Camphen verwandeln*, wenn man das Chlorid mit Anilin zerlegt.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren bereitete Bornylchlorid wird mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin in einem Kolben schwach erwärmt. Es löst sich dabei zunächst das Chlorid klar auf. Erhitzt man dann weiter bis nahezu

*) Diese Annalen **197**, 96.

zum Kochpunkt des Anilins, so erfolgt plötzlich unter Aufwallen der Flüssigkeit die Ausscheidung von salzsaurem Anilin und die Reaction ist in kurzer Zeit beendet. Man schüttelt nun die etwas abgekühlte Masse zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure durch und destillirt das nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit in klumpigen Massen sich abscheidende Camphen direct mit Hülfe von Wasserdampf ab. Das Camphen geht dabei sehr leicht als wasserhelle Flüssigkeit über, die alsbald zu einer paraffinartigen Masse erstarrt und leicht vom anhaftenden Wasser getrennt werden kann. Man schmilzt das abgepreſste Camphen dann nochmals, trocknet den geschmolzenen Kohlenwasserstoff vollständig durch Digestion mit festem Aetzkali und rectificirt ihn.

Die Hauptmenge geht bei der Destillation von 160 bis 161° über. Der reine Kohlenwasserstoff schmilzt bei 48 bis 49°. In Alkohol ist er verhältnifsmäfsig schwer löslich und läfst sich aus diesem Lösungsmittel krystallisirt erhalten. Die Camphendämpfe sind sehr leicht entzündlich und verbrennen mit stark rufsender Flamme.

Erhöhter Temperatur gegenüber ist das Camphen auch bei Abschlufs von Luft *nicht beständig*. Nach andauerndem Erhitzen des Kohlenwasserstoffs auf 250 bis 270° in zugeschmolzenen Röhren zeigt sich der Röhreninhalt geschwärzt und *verflüssigt*. Bei der Rectification dieser Flüssigkeit gehen neben unverändertem Camphen niedriger und höher als dieses siedende Antheile über. Diese Zersetzungsproducte sind noch nicht untersucht. Die Thatsache der Zersetzung ist aber schon an sich bemerkenswerth, weil sie lehrt, dafs man bei Reactionen, bei denen man die Bildung von Camphen erwarten sollte, dieses eventuell nicht erhalten wird, wenn die entsprechende Operation bei höherer Temperatur vorgenommen wurde. Es wird damit z. B. erklärlich, warum Kachler bei

der Destillation von Bornylchlorid über Aetzkalk „nur wenig festes Camphen“ und meist flüssige Producte erhielt.

Nicht blofs durch erhöhte Temperatur, sondern auch unter dem Einfluſs von wasserentziehenden Mitteln und von gewissen Säuren erleidet das Camphen sehr bemerkenswerthe Veränderungen.

Nach kurzem Erhitzen mit *Phosphorsäureanhydrid* z. B. verwandelt es sich in eine auch bei sehr niederen Temperaturen nicht mehr erstarrende Flüssigkeit, welche u. a. Cymol zu enthalten scheint; gleichzeitig verharzt ein Theil der Substanz.

Chlorzink wirkt ganz ähnlich, wenn man Camphen damit im Paraffinbad einige Zeit auf 200° erhitzt. Es entstehen mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, nicht mehr erstarrende Producte und daneben reichliche Mengen eines Colophen-artigen, mit Wasserdampf nicht destillirbaren dicken Oels.

Concentrirte *Schwefelsäure* greift Camphen sehr energisch an und auch bei anhaltendem Kochen mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, wird es verändert.

Bromirung des Camphens.

Wird eine Auflösung von 1 Th. Camphen in dem vierfachen Gewicht Alkohol und ebenso viel Aether tropfenweise mit Brom versetzt, so wird anfangs das Brom unter Entfärbung aufgenommen, aber ungleich weniger energisch als von den isomeren Terpenen.

Wenn auf 1 Mol. Camphen 1 Mol. Brom hinzugesetzt ist, tritt eine directe Entfärbung des Broms nicht weiter ein. Nach dem Abdunsten oder Abdestilliren der Hauptmenge des vorhandenen Alkohols, Aethers und Bromäthyls aus dem Wasserbad wurde die rückständige, keinerlei Neigung zum Krystallisiren zeigende ölige Flüssigkeit der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dieselbe ging dabei langsam,

aber schliefslich fast vollständig als schweres Oel über. Diese wurde vom Wasser getrennt und da bei der trockenen Destillation sich Bromwasserstoffabspaltung zeigte, nach dem Trocknen ohne Weiteres analysirt.

I. 1) 0,5495 g gaben 0,5100 AgBr = 0,2172 Br = 39,52 pC. Br
2) 0,4685 g „ 0,4320 „ = 0,1839 „ = 39,26 „ „
II. 3) 0,3320 g „ 0,2975 „ = 0,1267 „ = 38,15 „ „

	Berechnet für $C_{10}H_{15}Br$	Gefunden		
		I.		II. *)
Br	37,19	39,52	39,26	38,15.

Diese Zahlen sprechen also dafür, dafs ein *Monobrom camphen* vorliegt, das mit etwas höher bromirten Producte verunreinigt ist. Um diese zu entfernen wurde das ölig Product kurze Zeit mit alkoholischem Natrium gekocht un dann nochmals mit Wasserdampf übergetrieben. Die Eigen schaften des Körpers waren sonst nicht merklich veränder aber er konnte nach dieser Behandlung scheinbar fast ohn Zersetzung destillirt werden.

Die Hauptmenge ging zwischen 230 und 240° (also, wi man sieht, bei einem dem Bromcymol sehr ähnlichen Siede punkt) über, ein kleinerer Theil bei noch höherer Temperatu unter geringer Bromwasserstoffabspaltung.

Die Analyse einer um 235° siedenden Parthie des Bromid ergab folgenden Bromgehalt :

0,1945 g gaben 0,1560 AgBr = 0,0664 Br = 34,15 pC. Br.
0,2400 g „ 0,1880 „ = 0,0800 „ = 33,35 „ „

Durch die Behandlung mit alkoholischem Alkali war der Bromid also augenscheinlich etwas Brom entzogen worden.

Trotzdem das beschriebene Product den wünschenswerthe Grad der Reinheit noch nicht besafs, wird man es nach de mitgetheilten Thatsachen als sicher gestellt betrachten dürfe

*) Die Analysen I. und II. sind mit Rohproduct verschiedener Da stellungen ausgeführt.

dafs aus dem Camphen beim Bromiren — unter genau denselben Bedingungen, unter denen Limonen und Dipenten ein Tetrabromid liefern — *ein Monobromsubstitutionsproduct entsteht.*

Ueber das sogenannte „Borneen".

Unter dem Namen Borneen wird in den Lehrbüchern ein Kohlenwasserstoff aufgeführt, dem die Formel $C_{10}H_{16}$ und der Siedepunkt 176 bis 180° zugeschrieben wird. Die Verbindung ist durch Erhitzen von Borneol mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden und man sollte nach den vorliegenden Angaben vermuthen, dafs die Isolirung eines reinen Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ mit den für das Borneen angegebenen Eigenschaften keine Schwierigkeiten mache und dafs jener Kohlenwasserstoff das *directe* Product der Wasserabspaltung aus Borneol sei.

Zuerst erhielt Pelouze*) einen flüssigen Kohlenwasserstoff beim Erhitzen von Borneol mit Phosphorsäureanhydrid.

Kachler**) wiederholte diese Versuche und erhielt dabei neben hoch siedenden Producten eine wesentlich zwischen 176° und 180° siedende Flüssigkeit, auf Grund der mitgetheilten Analysen als $C_{10}H_{16}$ anzusehen.

Endlich liegen noch sehr kurze Angaben von Oppenheim***) vor. Er erhitzte das „Borneen, welches bei der Behandlung von Borneol mit P_2O_5 entsteht" mit Jod und constatirte dann die Anwesenheit von „Cymol", ohne dafs das Ausgangsmaterial selbst vorher näher untersucht worden wäre.

Ich habe nun ganz reines Borneol auch der Einwirkung

---

*) Diese Annalen **40**, 327.

) Daselbst **164, 78.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 626.

von Phosphorsäureanhydrid unterworfen und bin zu folgendem Resultat gelangt.

Erwärmt man gleiche Gewichtstheile Borneol und Phosphorsäureanhydrid auf dem Wasserbad an aufsteigendem Kühler, so verflüssigt sich die Masse nach wenigen Minuten ohne besonders heftige Reaction und die entstandene Flüssigkeit kann von der syrupös gewordenen Säure gut abgegossen werden. Statt das abgegossene Product direct zu destilliren, habe ich es zur Reinigung zunächst mit Wasserdämpfen behandelt. Dabei geht *ein Theil* sehr schnell und leicht als wasserhelle Flüssigkeit in das Destillat, ein anderer und zwar *sehr bedeutender Theil* der ursprünglichen Reactionsmasse ist aber sehr schwer, beziehungsweise gar nicht mit Wasserdampf flüchtig.

Diese letzteren nicht flüchtigen Antheile siedeten, für sich erhitzt, über 300° und sind von mir nicht weiter berücksichtigt worden. Das mit den Wasserdämpfen leicht Uebergegangene, welches einen verhältnifsmäfsig sehr kleinen Antheil vom Gewicht des angewandten Borneols ausmacht, wurde nun der fractionirten Destillation unterworfen. Es stellte sich dabei heraus, dafs dies Product nichts weniger als eine einheitliche Substanz ist.

Nach mehrfach wiederholtem Fractioniren gelang es einen Theil abzuscheiden, der noch unter 160° siedete (und beiläufig in der Kälte nicht erstarrte). *Der gröfste Theil der Gesammtflüssigkeit destillirte zwischen 163 und 170°*, dann ging eine Parthie beim Siedepunkt des Cymols *) über und schliefslich stieg das Thermometer langsam bis 180°.

---

*) Da Borneol sowohl leicht in Campher übergeht, als auch gewöhnlich mit etwas Campher verunreinigt ist und da Campher mit Phosphorsäureanhydrid Cymol liefert, so ist es an sich sehr wahrscheinlich, dafs diese Fraction u. a. Cymol enthält und zwar um so mehr, je weniger rein das angewandte Borneol war

Obgleich ich über 100 g Borneol in Arbeit genommen hatte, war die Menge der resultirenden Flüssigkeit eine so geringe, dafs bei dem unconstanten Siedepunkt nicht daran zu denken war, durch fractionirte Destillation das augenscheinlich vorliegende Gemenge mit einiger Sicherheit zu trennen.

Diesem Resultat, *dafs die beim Erhitzen von Borneol mit Phosphorsäureanhydrid*) entstehende, „Borneen" genannte Flüssigkeit kein einheitlicher Kohlenwasserstoff ist,* mufs ich nun noch weiter hinzufügen, dafs jenes flüssige Gemenge überhaupt *kein directes Borneolderivat* ist und nicht etwa ein dem *Borneol speciell* zu Grunde liegendes Terpen enthält.

Jene durch Wasserentziehung aus dem Borneol sich bildende Flüssigkeit *hat nämlich die gröfste Aehnlichkeit mit dem Product, welches durch Einwirkung von* P_2O_5 oder von Chlorzink *auf Camphen entsteht* und das führte mich auf die Vermuthung, dafs durch Wasserabspaltung aus Borneol stets *erst Camphen entstehen* möchte und dieses unter dem Einflufs des Wasser entziehenden Mittels dann die oben für das Camphen beschriebene Verwandlung erleidet.

Es ist mir gelungen dafür den directen Beweis zu erbringen.

Entzieht man dem Borneol nämlich Wasser, statt mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure, mit einem Agens, welches das Camphen nicht leicht verändert, nämlich mit Kaliumdisulfat,

---

und je höher die bei der Wechselwirkung zwischen Borneol und P_2O_5 eingehaltene Temperatur lag.

Diese Thatsachen sind namentlich bei der Beurtheilung der von früheren Forschern gemachten Angaben zu berücksichtigen.

*) Ich bemerke beiläufig, dafs man beim Erhitzen von Borneol *mit Chlorzink* oder mit *concentrirter Schwefelsäure* (und auch solcher von 1,64) ganz ähnliche Producte erhält, wie mit Phosphorsäureanhydrid.

so erfolgt unmittelbar aus dem Borneol die Bildung von Camphen. Man hat nur nöthig gleiche Gewichtsmengen scharf getrocknetes Kaliumdisulfat und Borneol einige Stunden am aufsteigenden Kühler im Paraffinbad auf 200° zu erhitzen, sodann nach dem Erkalten Wasserdampf durch die Masse zu leiten und das zuerst übergegangene Destillat vom Wasser zu befreien und zu rectificiren, um die reichliche Bildung von Camphen constatiren zu können.

Schwedisches Terpentinöl. Sylvestren.

Atterberg ist bei seiner Untersuchung *) des schwedischen Terpentinöls bekanntlich zu dem für die Kenntnifs der Terpene sehr wichtigen Resultat gekommen, dafs das schwedische Oel neben reinem Pinen (Australen) einen um 173 bis 175° siedenden Kohlenwasserstoff enthalte, den er *Sylvestren* **) genannt hat. Das Sylvestren ist dadurch besonders charakterisirt, dafs es ein von dem gewöhnlichen (bei 50° schmelzenden) Dichlorid verschiedenes, bei 72° schmelzendes Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ liefert.

Da mir die Kenntnifs und nähere Untersuchung des Sylvestrens von besonderer Wichtigkeit war, so habe ich mich an Dr. Atterberg mit der Bitte gewandt, mir von dem von ihm verarbeiteten Material zu verschaffen. Herr Dr. Atterberg hat mir darauf hin mit der gröfsten Zuvorkommenheit einige Liter schwedisches Terpentinöl übersandt und spreche ich demselben für seine Freundlichkeit und Liberalität an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1202.

**) Ich behalte diesen Namen selbstverständlich bei, da Verwechselungen und Irrungen, wie sie bei Beibehaltung der anderen bisher gebräuchlichen Terpennamen unvermeidlich wären, in diesem Falle ausgeschlossen sind.

Bei der Verarbeitung des schwedischen Terpentinöls fand ich alle Angaben Atterberg's bestätigt, namentlich erhielt ich bei der fractionirten Destillation reichliche Mengen eines zwischen 170 und 175° siedenden Products, in welchem also wesentlich das Sylvestren enthalten sein mufste. Beim Bromiren gab diese Parthie ein *flüssiges Bromid*. Anfangs wollte es mir durchaus nicht gelingen — auch nicht nachdem das zwischen 170 bis 175° Siedende sorgfältig in Einzelfractionen zerlegt worden war — nach Atterberg's Angaben das bei 72° schmelzende Chlorid zu erhalten. Wenn eine ätherische Lösung der verschiedenen Fractionen des Kohlenwasserstoffs mit Salzsäure behandelt war und nach mehrtägigem Stehen der Aether abdestillirt wurde, so restirten in allen Fällen Oele, welche bei langem Stehen nicht erstarren wollten, während unter ganz entsprechenden Bedingungen beispielsweise Limonen massenhaft das bei 50° schmelzende Chlorid ausschied. Endlich fand ich die Ursache meines Mifserfolgs. Die betreffenden Versuche wurden zufällig bei hoher Sommertemperatur vorgenommen und das Sylvestrenchlorid ist schon bei gewöhnlicher Temperatur eminent löslich in Kohlenwasserstoffen (unverändertem Sylvestren u. s. w.), beziehungsweise in anderen Chloriden, welche, wohl aus vorhandenen isomeren Terpenen herstammend, gleichzeitig mit dem festen, bei 72° schmelzenden Chlorid sich bilden. Im Sommer ist es deshalb *kaum möglich* aus Sylvestren, das durch fractionirte Destillation aus Rohöl abgeschieden ist und das naturgemäfs nie absolut rein sein kann, ohne Weiteres Krystalle von Sylvestrenchlorid zu erhalten. Erst bei sehr starker Abkühlung erstarrten die von mir gewonnenen öligen Chloride vollständig und zwar gelangte ich durch folgendes Verfahren zuerst zum Ziel. Die flüssigen Chloride wurden in eine Schale gebracht und direct in das Oel eine Parthie der jetzt so leicht zu beschaffenden festen Kohlensäure eingetragen. Die bei der Verdunstung

letzterer erzeugte Kälte ist so grofs, dafs das Oel bald zu einer steinharten Masse erstarrt. In diesem Zustande prefste ich es zwischen porösen Platten ab. War das Oel aber noch stark mit fremden Stoffen verunreinigt gewesen, so schmolz die erstarrte Masse sehr schnell wieder und durch Einsaugen in die Platten entstanden enorme Verluste an Material. In diesem Fall erwies es sich als zweckmäfsig, durch das rohe flüssige Chlorproduct zunächst einen Dampfstrom zu leiten, bis die durch Salzsäure nicht veränderten Kohlenwasserstoffantheile u. s. w. überdestillirt waren, jedenfalls aber so lange, bis das im Destillationskolben befindliche Oel *schwerer als Wasser* geworden war. Nach dieser Behandlung erstarrt das rückständige Chlorid beim Abkühlen viel leichter. Schneller und besser als durch *Abpressen* des erstarrten Oels gelingt es aber bei hoher Sommertemperatur aus dem flüssigen Rohproduct das feste Sylvestrenchlorid zu isoliren, wenn man folgendes Verfahren einschlägt.

Man stellt eine Reihe von Tellern aus ungebranntem Porcellan übereinander, nachdem man auf jeden der Teller eine Quantität fester Kohlensäure ausgebreitet hat. Nach kurzer Zeit sind die Teller auf eine sehr niedere Temperatur abgekühlt und nun giefst man das grade nur bis zur beginnenden Krystallisation abgekühlte, meist dunkelbraun gefärbte Rohöl in dünner Schicht auf die einzelnen Teller aus. Der Erfolg ist ein geradezu überraschender : schon nach ganz kurzer Zeit hat sich auf den Tellern das feste Chlorid als schneeweifse Masse abgeschieden, die auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr schmilzt und durch Umkrystallisiren schnell ganz gereinigt werden kann.

Das auf diese Weise gewonnene Sylvestrenchlorid, von dem ich nun ziemliche Mengen darstellen konnte, schmilzt nach dem Umkrystallisiren, ganz wie Atterberg angiebt, bei 72°.

Die Analyse ergab :

0,2660 g gaben 0,3645 AgCl = 0,0901 Cl.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}Cl_2$	Gefunden
Cl	33,94	33,89.

Das Sylvestrenchlorid ist in reinem Zustande mit dem isomeren, bei 50° schmelzenden Chlorid schwer zu verwechseln. Namentlich läfst es sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol besser reinigen wie dieses. Man erhält es aus absolutem Alkohol in tafelförmig ausgebildeten, aus verdünntem Alkohol und aus Aether meist in nadelförmigen Krystallen, während das isomere Chlorid (Schmelzpunkt 50°) immer in fettig anzufühlenden, viel leichter löslichen Krystallschuppen erhalten wird. Sehr zu beachten ist aber, dafs Verunreinigungen den Schmelzpunkt des Sylvestrenchlorids leicht sehr stark herabdrücken, so dafs er gelegentlich mit dem des anderen Chlorids zusammenfallen kann.

Atterberg hat bereits das Sylvestrenchlorid mit Anilin erhitzt und angegeben, dafs dabei ein Kohlenwasserstoff resultirt, welcher mit Salzsäure wieder Sylvestrenchlorid liefert. Ueber den Kohlenwasserstoff selbst ist noch nichts Näheres mitgetheilt worden. Ich habe deshalb den Versuch wiederholt.

20 g ganz reines Sylvestrenchlorid wurden mit 30 cbcm Anilin am aufsteigenden Kühler erwärmt. Als die Temperatur den Kochpunkt des Anilins nahezu erreicht hatte, trat eine heftige Reaction ein und die vorher homogene Flüssigkeit sonderte sich in zwei Schichten. Es wurde nun noch kurze Zeit gekocht, das überschüssig vorhandene Anilin an Salzsäure gebunden und dann der bei der Reaction gebildete Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben. Im Kolben blieb ein etwas verharzter Rückstand. Das übergegangene Oel wurde vom Wasser abgehoben, mit festem Kali getrocknet und rectificirt.

Unter 180° ging fast Nichts über, die Hauptmenge der

Flüssigkeit siedete um 185°. Diese Parthie hatte einen *sehr angenehmen, citronenähnlichen, am meisten an Bergamottöl erinnernden Geruch.* In ätherischer Lösung mit Salzsäure gesättigt, erstarrte das Product nach dem Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur mit grofser Leichtigkeit zu dem bei 72° schmelzenden Chlorid. Bei der Behandlung mit *Brom* unter den auch sonst für Darstellung der Terpenbromide eingehaltenen Bedingungen entstand ein *flüssiges Product.*

Der mit Hülfe von Anilin aus dem Sylvestrenchlorid abgeschiedene Kohlenwasserstoff verhält sich also gegen Salzsäure und gegen Brom wie Sylvestren. Der gänzlich verschiedene Geruch des durch fractionirte Destillation aus dem schwedischen Terpentinöl abgeschiedenen Kohlenwasserstoffs könnte durch anhaftende Verunreinigungen sehr wohl bedingt werden. Ob aber das Sylvestren mit dem aus dem Chlorid dargestellten Kohlenwasserstoff identisch ist, wird wegen des nicht übereinstimmenden Siedepunkts zweifelhaft. Es ist möglich, dafs diese Abweichungen durch kleine Mengen von Verunreinigungen veranlafst sind, es könnte aber das Sylvestren bei der Behandlung mit Salzsäure auch eine ganz entsprechende Umwandlung erleiden, wie ich eine solche für das Limonen und Pinen durch deren Ueberführung in das Dipenten mittelst Salzsäure nachgewiesen habe.

Diese Verhältnisse sollen noch näher untersucht werden.

Ein nennenswerther Antheil des schwedischen Terpentinöls siedet um 180°.

Es liefs sich vermuthen, dafs diese Parthie *Dipenten* enthalten würde *) und ich konnte dafür den Beweis liefern durch die Darstellung des *Dipententetrabromids.* Dieses

*) Die gleichzeitige Anwesenheit noch eines anderen, bei derselben Temperatur siedenden Terpens, welches ein flüssiges Bromid liefert, ist sehr wahrscheinlich (s. u. Russisches Terpentinöl).

wurde vom Schmelzpunkt 123 bis 124° erhalten, als unter den bekannten Bedingungen ein sorgfältig herausfractionirter Antheil vom Siedepunkt 180 bis 181° bis zur Rothfärbung mit Brom versetzt wurde.

Schliefslich will ich erwähnen, dafs die zwischen 159 und 161° siedenden Antheile des schwedischen Terpentinöls, mit Salzsäure in ätherischer Lösung behandelt, nach der Entfernung des Aethers und nach wochenlangem Stehen Krystalle des bei 50° schmelzenden Chlorids $C_{10}H_{18}Cl_2$ absetzten.

Russisches Terpentinöl.

Russisches Terpentinöl ist vor einer Reihe von Jahren von Tilden untersucht worden *). Dasselbe siedete wesentlich zwischen 168 und 180°, enthielt etwas Essigsäure und empyreumatische Stoffe und bestand nach Tilden's Angaben wesentlich aus 1) Australen (r. Pinen), 2) einem etwa zwischen 171 und 172° siedenden Terpen, 3) Cymol **) und 4) kleinen Quantitäten hochsiedender verharzter Kohlenwasserstoffe.

Das von mir untersuchte Oel wurde von Schimmel & Co. bezogen und stimmte in seinen Eigenschaften und namentlich auch im Siedepunkt wesentlich mit dem von Tilden untersuchten Oel überein. Bezüglich der Zusammensetzung kann ich den Beobachtungen Tilden's einige neue hinzufügen.

Erhebliche Quantitäten des russischen Terpentinöls gehen um 180° über und es war mir sehr wahrscheinlich, dafs, ebenso wie im schwedischen Terpentinöl, in diesem Theil der

---

*) Journ. of Chem. Soc. 1878, 80.

**) Die Gegenwart von etwas Cymol im russischen Terpentinöl ist sehr wahrscheinlich, die Isolirung des reinen Kohlenwasserstoffs aber sehr schwierig und die von Tilden eingeschlagene Methode des Nachweises unter Anwendung von Schwefelsäure und Brom durchaus nicht ganz einwurfsfrei.

von mir *Dipenten* genannte Kohlenwasserstoff enthalten sei. Eine mehrfach rectificirte, wesentlich zwischen 180 und 183° siedende, durch Alkali von den ursprünglich darin enthaltenen Phenolen befreite Fraction gab mir beim Bromiren thatsächlich ziemlich viel *Dipententetrabromid.* Die Gegenwart von Dipenten im russischen Terpentinöl ist damit erwiesen. Die um 180° siedenden Antheile desselben bestehen aber augenscheinlich nicht *nur* aus diesem Kohlenwasserstoff, denn die Ausbeute an festem Tetrabromid in der entsprechend siedenden Fraction bleibt doch weit hinter derjenigen zurück, welche ein annähernd reines Präparat von Dipenten liefern würde. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs die um 180° siedende Fraction aufser Dipenten den gleich siedenden Kohlenwasserstoff enthalten wird, welcher bei der Inversion des gewöhnlichen Pinens und der Zerlegung des Terpins durch Säuren *) so leicht entsteht (s. u.) und der ein flüssiges Bromid liefert.

Was die niedriger siedenden Antheile des russischen Terpentinöls anlangt, so ist die Gegenwart des um 160° siedenden Pinens leicht zu constatiren und ebenso, dafs in den zwischen 170 und 180° siedenden Hauptantheilen ein besonderes Terpen enthalten ist. Als ich diese Fraction in ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelte und nach dem Verdunsten des Aethers stehen liefs, schieden sich, aber erst nach mehreren Wochen, Krystalle des bei 50° schmelzenden Chlorids $C_{10}H_{18}Cl_2$ in geringer Menge aus. Der gröfste Theil

*) Auch Tilden hat in einer späteren Publication (Journ. Chem. Soc. 1878, 251) auf die Aehnlichkeit hingewiesen, welche der von ihm aus Terpin und Schwefelsäure erhaltene Kohlenwasserstoff mit dem im russischen Terpentinöl enthaltenen zeigt. Er vergleicht aber ersteren Kohlenwasserstoff (oder richtiger gesagt, jenes Gemenge von Kohlenwasserstoffen, s. u.) mit den *niedriger* (171 bis 172°) siedenden Antheilen des russischen Oels, was keinenfalls zulässig ist. Letztere bestehen wesentlich aus Sylvestren und dieses entsteht bei der Zerlegung von Terpin nicht.

der Flüssigkeit erstarrte nicht. Das Dichlorid vom Schmelzpunkt 50° dürfte seine Entstehung wesentlich dem Dipenten verdanken, dessen Anwesenheit im russischen Terpentinöl nun feststeht. Der wesentlichste Bestandtheil der zwischen 170 und 180° siedenden Fraction des russischen Terpentinöls ist aber *Sylvestren*, was durch die Darstellung des bei 72° schmelzenden Dichlorids erwiesen werden konnte.

Um dies Chlorid zu gewinnen wurde ganz ähnlich verfahren, wie oben gelegentlich der Besprechung des schwedischen Terpentinöls beschrieben worden ist, d. h. ein mehrfach rectificirter, zwischen 172 und 174° siedender Antheil des Terpentinöls wurde in ätherischer Lösung mit Salzsäure gesättigt, nach mehrtägigem Stehen der Aether abdestillirt, durch die rückstandige Flüssigkeit kurze Zeit ein Dampfstrom geleitet *) und nun aus dem zurückbleibenden, leicht in Wasser untersinkenden Oel durch Abkühlung das feste Chlorid abgeschieden. *Es wurde auf diese Weise sehr reichlich Sylvestrenchlorid vom Schmelzpunkt 72° erhalten.*

Tilden ist die Abscheidung dieses Chlorids aus dem russischen Terpentinöl nicht gelungen **). Die Gründe dafür ergeben sich aus meiner obigen Mittheilung; im Uebrigen ist aber durch die vorstehende Untersuchung eine Ansicht definitiv als richtig erwiesen, welche Tilden bereits vertreten hat, nämlich die, *dafs das schwedische und das russische Terpentinöl die gleichen Bestandtheile enthalten.*

Terpinhydrat, ($C_{10}H_{20}O_2 + 1H_2O$).

Ueber die Eigenschaften dieser so schön krystallisirenden

---

*) In der zuerst mit Wasserdampf übergehenden Flüssigkeit würde man etwa vorhandenes *Cymol* am besten suchen (s. o.)

**) Journ. Chem. Soc. 1878, 82.

Verbindung, die, wie ich schon früher angab*), nach dem Verfahren von Hempel gewonnen wurde**), machen die Lehrbücher theils unvollständige, theils nicht ganz richtige Angaben. In den meisten wird, wohl auf Grund einer Bestimmung von List, bemerkt, dafs Terpinhydrat *„unter 100°“* schmilzt. Das ist *nicht* der Fall. Vielmehr schmilzt die Verbindung beim Erhitzen im Capillarrohr *erst bei 116 bis 117°* unter Aufschäumen und Hinaufsublimiren in die kälteren Theile des Röhrchens zu einer klaren Flüssigkeit, nachdem sie allerdings schon etwas über 100° ziemlich stark zusammenzusintern und zu erweichen begonnen hat. Auch unter siedendem Wasser schmilzt das Terpinhydrat nicht, wenn man es mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser kocht. Beim Erhitzen im Destillirkölbchen giebt Terpinhydrat zunächst Wasser ab, mit welchem ein kleiner Theil der Substanz in die Vorlage übergeht. Dann beginnt bei weiterem Erhitzen das nunmehr *wasserfreie Terpin* ruhig zu sieden und geht ganz constant bei 258° (corr.) über. Das wasserfreie Terpin erstarrt bald zu einer harten Masse, welche niedriger als das Hydrat schmilzt. Ich fand bei verschiedenen Präparaten den Schmelzpunkt zu 102° und 104 bis 105°. Die Differenz dürfte darauf zurückzuführen sein, dafs von dem wasserfreien Präparat leicht etwas Feuchtigkeit angezogen wird.

Brom wird von einer alkoholischen Terpinlösung *nicht entfärbt.*

Dafs Terpinhydrat mit gasförmiger oder concentrirter *Salzsäure* die bekannte, gegen 50° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ giebt, ist schon von mehreren Forschern angegeben,

---

*) Diese Annalen **227**, 284.

**) Ganz ohne Schwierigkeit gelingt die Darstellung des Terpinhydrats nach diesem Verfahren nur in der kühleren Jahreszeit. Bei hoher Sommertemperatur tritt statt Krystallbildung meist Verharzung des Terpentinöls ein.

dafs aber *Jodwasserstoffsäure* eine entsprechende Umwandlung mit noch viel gröfserer Leichtigkeit vollzieht, ist merkwürdigerweise immer übersehen worden.

Von den irrthümlichen Angaben von Wiggers, der Terpinhydrat zuerst mit Jodwasserstoff behandelte, wird weiter unten die Rede sein. List beobachtete zwar „beim Vermischen des Terpins mit concentrirter Jodwasserstoffsäure einen ölartigen Körper mit bedeutendem Jodgehalt", seine Bemühungen, eine der Chlorverbindung entsprechende Jodverbindung rein herzustellen, scheiterten jedoch*).

Thatsächlich ist nun kaum eine chemische Verbindung leichter darzustellen als das Jodid $C_{10}H_{18}J_2$ aus dem Terpinhydrat. Man hat nur nöthig etwa 5 g Terpinhydrat in einem Kölbchen mit etwa 20 cbcm concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,96) zu übergiefsen und *ohne* zu erwärmen einige Minuten kräftig durchzuschütteln. Das zunächst an die Oberfläche der Flüssigkeit steigende Hydrat nimmt vorübergehend eine ölige Beschaffenheit an; nach ganz kurzem Schütteln sinkt das Oel aber zu Boden und erstarrt gleichzeitig zu einer krystallinischen Masse. Die Umwandlung des Hydrats in das Jodid hat sich so gut wie quantitativ vollzogen. Um letzteres in ganz reinem Zustand zu isoliren, wäscht man die Jodwasserstoffsäure mit Wasser fort, trocknet das ausgewaschene feste Product durch Absaugen auf einer porösen Platte und krystallisirt dann aus leicht siedendem Petroläther um, in welchem das Jodid im Gegensatz zu dem darin fast ganz unlöslichen Terpinhydrat sich mit grofser Leichtigkeit löst. Aus dem Lösungsmittel schiefsen nach kurzer Zeit schön ausgebildete glasglänzende Prismen an.

0,2270 g gaben 0,2725 AgJ = 0,1472 J.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}J_2$	Gefunden
J	64,79	64,86.

*) Diese Annalen **67**, 371.

Das Jodid schmolz bei 77° *und stimmte auch in allen seinen sonstigen Eigenschaften mit dem früher von mir aus dem Cineol und aus dem Cajeputol erhaltenen überein* *).

Damit ist aber ein bisher vorhandener Widerspruch gelöst. Während nämlich die aus Terpinhydrat einerseits und die aus Cineol, Limonen, Dipenten u. s. w. andererseits gewonnenen *Chloride* $C_{10}H_{18}Cl_2$ als *identisch* erkannt waren, schienen die auf entsprechendem Weg gewonnenen *Jodide* verschieden zu sein. Oppenheim hat nämlich das Jodid $C_{10}H_{18}J_2$ aus Terpinhydrat mit Hülfe von *Jodphosphor* dargestellt **) und giebt den Schmelzpunkt zu 48° an. Das von ihm dargestellte Präparat war aber augenscheinlich unrein (wie unter anderem aus der a. a. O. mitgetheilten Analyse hervorgeht) und darum wurde der Schmelzpunkt des Jodids erheblich zu niedrig gefunden.

Dafs das Jodid $C_{10}H_{18}J_2$ sich sehr leicht zersetzt, darauf habe ich früher schon aufmerksam gemacht. An der Luft und selbst in zugeschmolzenen Röhren läfst sich das Präparat kaum auf Stunden ganz weifs halten und nach einigen Tagen fällt es der vollständigen Zersetzung anheim ***). Neuerdings ist es mir aber durch Anwendung eines kleinen Kunstgriffs gelungen, das Jodid selbst bei hoher Lufttemperatur einige Wochen hindurch fast ganz farblos und zur Verwendung brauchbar zu conserviren.

Man bringt das frisch dargestellte, zerriebene Jodid in ein geeignetes, mit Wasser gefülltes Stöpselglas und fügt ein etwa erbsengrofses Stückchen gelben Phosphor hinzu. Der Phosphor bindet ausgeschiedenes Jod und verzögert die Zersetzung der Substanz ganz erheblich. Will man das so auf-

---

*) Diese Annalen **225**, 302, 316.

) Daselbst **129, 154.

***) Daselbst **225**, 302.

bewahrte Präparat verwenden, so hat man nur nöthig das Phosphorstückchen auszusondern, das Jodid auf ein Filter zu bringen, abzutrocknen und aus Petroleumäther umzukrystallisiren.

Ueber das sogenannte „Terpinol", $C_{20}H_{34}O$.

Aus dem krystallisirten Terpinhydrat ($C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$) will zuerst Wiggers*) mit Hülfe concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 100° eine Verbindung $(C_{10}H_{16})_2H_2O = C_{20}H_{34}O$ dargestellt haben, welche er *Terpinol* benannte. Da Wiggers die von ihm erhaltene Verbindung gar nicht näher charakterisirt hat — er beschreibt sie lediglich als „eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, ungefähr so schwer wie Wasser" — so würde bei der grofsen Unwahrscheinlichkeit, die es a priori hat, dafs Jodwasserstoff in dieser Weise auf Terpinhydrat einwirkt**), trotz der a. a. O. angeführten Analysen die Angabe von Wiggers schwerlich wie eine wohlbegründete Thatsache in alle Lehrbücher übergegangen sein und sich bis heute in denselben erhalten haben, wenn nicht bald darauf List***) eine Arbeit veröffentlicht hätte, in welcher er angiebt, beim Destilliren von Terpin in wässeriger Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure eine mit dem von Wiggers dargestellten Terpinol *identische Verbindung* „ein angenehm riechendes Oel vom

---

*) Diese Annalen **57**, 252.

) Wie aus dem oben Mitgetheilten ersichtlich ist, giebt Jodwasserstoffsäure mit Terpinhydrat das Jodid $C_{10}H_{18}J_2$, welches sich oberhalb 80° schon für sich allein unter Jodabscheidung in complicirter Weise zersetzt (vgl. diese Annalen **225, 302). Bei Gegenwart von Wasser wird diese Zersetzung theils ebenso, theils in dem Sinne wie die Zerlegung von $C_{10}H_{18}Cl_2$ durch Wasser eintreten können.

***) Diese Annalen **67**, 367.

Siedepunkt 168°“ erhalten zu haben, welcher er nun auf Grund zweier Analysen auch die Formel $C_{20}H_{34}O$ vindicirt.

Dieser Angabe wird dann noch von List hinzugefügt, dafs das „Terpinol“ bei der Behandlung mit Salzsäure eine amethystrothe Farbe annimmt und ein krystallisirtes Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ vom Schmelzpunkt 50° ausscheidet. Dies Chlorid wurde von ihm als identisch erkannt mit dem, welches durch Einleiten von Salzsäure in Terpinhydrat entsteht und ferner behauptet, dafs dies Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ beim Kochen mit wässerigem Alkohol wieder in Terpinol zurückgehe.

In späteren Arbeiten anderer Chemiker finden sich nun schon Thatsachen mitgetheilt, die mit den Angaben von List nicht in Einklang stehen. Oppenheim*) zieht zwar die Existenz des von Wiggers und List entdeckten Terpinols nicht in Zweifel, konnte aber „bei wiederholter Darstellung des Terpinols nach ihrem Verfahren niemals ein Product von constantem Siedepunkt erhalten.“ Tilden**) dagegen giebt an, dafs bei der Zerlegung des Terpins durch verdünnte Säuren ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und eine bei 205 bis 215° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ sich bilden und letztere Verbindung soll auch — ebenfalls gleichzeitig mit einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ — beim Kochen des Chlorhydrats $C_{10}H_{18}Cl_2$ mit der zehnfachen Menge Wasser entstehen***).

Flavitzky †), dessen Angaben mir leider nicht im Original zugänglich sind, hielt dafür, dafs das „rohe Terpinol“ bei 180 bis 185° siedet und aus $3\,C_{10}H_{16} + C_{10}H_{18}O$ besteht.

Nach Fertigstellung der nachstehenden Arbeit endlich er-

---

*) Diese Annalen **129**, 155.

) Journ. Chem. Soc. 1878, 247; 1879, 287; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12, 848; Jahresber. f. Chem. f. 1878, 639.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1132.

†) Daselbst **12**, 857.

schien eine kurze Notiz von Ch. Tauret*), welche den schon von Tilden gemachten Angaben nichts Neues hinzufügt.

Um über den wahren Sachverhalt, dessen Kenntnifs, wie später gezeigt werden soll, für die Auffassung der Constitution einiger Terpenverbindungen von grofser Wichtigkeit ist, vollkommene Klarheit zu erhalten, habe ich die folgenden Versuche angestellt.

Es ergab sich dabei bald, dafs unter allen Umständen die Umwandlung des Terpinhydrats sich leicht vollzieht, dafs bezüglich der entstehenden Producte aber die Natur der angewandten Säure, deren Concentration u. s. w. von mehr oder weniger erheblichem Einflufs sein kann. Da bei Benutzung von Salzsäure oder Salpetersäure leicht Nebenreactionen eintreten können (die Salzsäure kann chlorhaltige Producte, die Salpetersäure Oxydationsproducte erzeugen), so habe ich mich zum Studium der Reaction der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Essigsäure und schliefslich des Kaliumdisulfats bedient.

1) *Terpinhydrat und Schwefelsäure.*

Je 25 g Terpinhydrat wurden mit 100 cbcm verdünnter Schwefelsäure (1 Säure : 2 Wasser) etwa eine Stunde gekocht und das entstandene Product sodann mit Wasserdämpfen übergetrieben. Im Kolben blieb etwas verharzter Rückstand, während ein auf Wasser schwimmendes Oel in die Vorlage ging.

Das auf diese Weise aus 100 g Terpinhydrat gewonnene Material wurde vereinigt und nach dem Trocknen fractionirt.

Es konnten drei verschiedene Fractionen isolirt werden. Die *erste***) hatte einen Siedepunkt von 179 bis 182°, die *zweite* siedete bei 185 bis 190°, die *dritte* bei 210 bis 218°.

---

*) Bullet. Soc. Chim. 1885, **43**, 529.

**) Lediglich *diese* Fraction ist bei einem vorläufigen Versuch, den

Die *erste Fraction* (179 bis 182°) enthält einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$. Ich nenne denselben *Terpinen*. Für den Augenblick führe ich nur an, dafs dieser Kohlenwasserstoff beim Bromiren ein flüssiges Bromid giebt und verschiebe eine nähere Besprechung bis nachher.

Die *zweite Fraction* (185 bis 190°) ist schwer in ganz reinem Zustande zu erhalten; sie enthält auch einen Kohlenwasserstoff, der dadurch sich von dem vorigen unterscheidet, dafs er beim Bromiren ein schön krystallisirtes Bromid giebt. (Näheres s. unten). Ich nenne diesen Kohlenwasserstoff *Terpinolen*.

Die *dritte Fraction* (210 bis 218°) besteht aus einer sauerstoffhaltigen Verbindung der Formel $C_{10}H_{18}O$. Diese Verbindung, deren Eigenschaften später ausführlich besprochen werden sollen, nenne ich *Terpineol* *).

Auf die Quantität der einzelnen aus dem Terpin entstehenden Producte ist der Grad der Verdünnung der Schwefelsäure nicht ohne Einflufs. Beim Kochen von Terpinhydrat mit einer *sehr verdünnten* Säure (1 Vol. Schwefelsäure : 7 Vol. Wasser) wurde *überwiegend Terpinen* erhalten, von höher siedenden Substanzen nur sehr wenig.

---

ich früher angestellt und mitgetheilt habe (diese Annalen **227**, 286), von mir berücksichtigt worden und gelten die a. a. O. gemachten, durch die neuen Versuche bestätigten Angaben natürlich auch nur für dieselbe.

*) Tilden und Flavitzky haben diese Verbindung $C_{10}H_{18}O$ auch schon in Händen gehabt (s. o.) und auf dieselbe den Namen Terpinol übertragen. Es scheint mir unzweckmäfsig, den Namen einer Verbindung, deren Nichtexistenz eben nachgewiesen werden soll, direct für eine andere Verbindung in Anspruch zu nehmen. Der Name Terpentin*eol* steht aufserdem besser in Einklang mit den für die isomeren Substanzen, das Borneol und Cineol, gebräuchlichen Bezeichnungen.

2) *Terpinhydrat und Phosphorsäure.*

25 g Terpinhydrat wurden mit 100 cbcm Phosphorsäure vom spec. Gewicht 1,12 (20 pC.) zunächst 10 bis 15 Minuten an aufsteigendem Kühler auf freiem Feuer erwärmt. Das Terpinhydrat verwandelt sich dabei in ein Oel, das zunächst noch unverändertes, beim Erkalten auskrystallisirendes Hydrat enthält. Ohne Rücksicht darauf wurde der Kolben nach dem Verflüssigen der Masse mit einem absteigenden Kühler in Verbindung gesetzt und durch die noch heifse Flüssigkeit Wasserdampf getrieben. Es beginnt bald ein wasserhelles Oel überzugehen und nach Verlauf von etwa einer Stunde ist das Terpinhydrat fast ganz und ohne dafs eine Spur eines harzigen Rückstands entstanden ist, umgewandelt und das Product in das Destillat übergeführt.

Bei der Rectification zeigte es sich, dafs in diesem Fall wesentlich nur zwei Fractionen sich abscheiden liefsen, eine zwischen 185 und 195 siedende, viel *Terpinolen* enthaltende, und aufserdem zwischen 210 und 218° siedendes *Terpineol.*

Terpinen war bei diesem Versuch überhaupt nicht oder wenigstens nur in sehr geringfügiger Menge gebildet worden.

Bei einem zweiten Versuch wurden 50 g Terpinhydrat mit 200 cbcm Phosphorsäure derselben Concentration wie vorher unter scheinbar ganz gleichen Bedingungen umgesetzt. Auch dieses Mal war das Hauptproduct der Reaction *Terpineol.* Die niedriger siedende Fraction enthielt aber deutlich nachweisbare Mengen eines zwischen 179 und 182° übergehenden Kohlenwasserstoffs, der die Reactionen des *Dipentens* zeigte. Das daraus dargestellte Bromid schmolz bei 123°.

Bei einem dritten Versuch wurden 25 g Terpinhydrat mit nur 50 cbcm Phosphorsäure gekocht, sonst aber genau so verfahren, wie bei den ersten Versuchen. Jetzt hatte sich *fast ausschliefslich* Terpineol gebildet.

Verdünnte Phosphorsäure liefert also (im Gegensatz zu

verdünnter Schwefelsäure) *mit Terpinhydrat immer überwiegend Terpineol* $C_{10}H_{18}O$, daneben können aber *verschiedene* Kohlenwasserstoffe auftreten.

Dafs die Resultate bei den verschiedenen Versuchen etwas von einander abweichen, ist wohl darauf zurückzuführen, dafs bei den Versuchen selbst die Concentration der Phosphorsäure etwas verschieden war. Wie erwähnt wurde, vollzog sich die Reaction zwischen der Säure und dem Terpinhydrat zum Theil erst beim Durchleiten von Wasserdampf durch die Masse, aus welcher das sich bildende Umwandlungsproduct dann sofort in das Destillat übergeführt wurde. Das sich im Kolben condensirende Wasser verändert dabei natürlich ständig die Concentration der Säure.

3) *Terpinhydrat uud Eisessig.*

25 g Terpinhydrat wurden mit 50 cbcm Eisessig gekocht. Nach einer halben Stunde war das Hydrat fast noch unverändert, während in diesem Zeitraum Schwefelsäure eine vollkommene Umwandlung desselben bewirkt. Erst nach dreistündigem Kochen war eine deutliche Veränderung zu constatiren. Es wurde nun so verfahren, dafs je 50 g Terpin mit 100 cbcm Eisessig 5 bis 6 Stunden am aufsteigenden Kühler im Kochen gehalten und sodann die entstandenen Producte mit Wasserdampf übergetrieben wurden.

Aus dem wässerigen *Rückstand* krystallisirte beim Erkalten in offenen Schalen noch immer etwas *unverändertes Terpinhydrat* in langen Nadeln aus. Das *Destillat* bestand auch in diesem Fall aus einem auf Wasser schwimmenden Oel, das abgehoben und rectificirt wurde.

Es ergab sich dabei, dafs unter 200° nur sehr wenig überging. Das Hauptproduct der Reaction war das zwischen 210 und 218° siedende *Terpineol.* Immerhin war aber auch etwas von den niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen gebildet worden.

Andere Resultate ergaben sich, als 20 g Terpinhydrat mit 40 cbcm Eisessig in zugeschmolzenem Rohr 5 Stunden hindurch auf 190 bis 200° erhitzt wurden. Nach dem Erkalten des Rohrs hatte sich der Inhalt in zwei Schichten gesondert; die leichtere ging mit Wasserdämpfen sehr schnell über und beim Rectificiren stieg der Siedepunkt der übergegangenen Flüssigkeit *kaum über 185°*. Das sonstige Verhalten dieses Products entsprach dem des Terpinens.

4) *Terpinhydrat und Kaliumdisulfat.*

Wie aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht beruht die Umwandlung des Terpinhydrats durch Säuren auf einer Wasserentziehung. Es war daher von Interesse zu versuchen, wie ein direct Wasser entziehendes Mittel sich zu der Verbindung verhalten würde. Da Phosphorsäureanhydrid und Chlorzink erfahrungsgemäfs auf Terpene leicht verändernd einwirken, so wählte ich Kaliumdisulfat zu der Reaction.

50 g Terpinhydrat wurden mit 100 g gut getrocknetem Kaliumdisulfat innig gemengt und am aufsteigenden Kühler im Paraffinbad kaum eine halbe Stunde auf 190 bis 200° erhitzt. Das entstandene, stark veränderte Product wurde nun mit Wasserdampf übergetrieben und fractionirt. Bei der ersten Destillation gingen etwa gleiche Mengen von 180 bis 200° und von 200 bis 220° über. Bei wiederholtem Fractioniren stellte sich der Siedepunkt des einen Antheils wesentlich zwischen 180 und 185° ein, der des anderen zwischen 210 und 220°.

Die *zwischen 180 und 185° siedende, angenehm nach Citronen riechende Fraction bestand aus fast reinem Dipenten,* denn sie lieferte beim Bromiren leicht und in grofser Menge das bei 124° schmelzende Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$. Ob dem Dipenten vielleicht kleine Mengen *Terpinolen* beigemengt waren, lasse ich dahingestellt; keinesfalls war es so viel, dafs ich es mit Sicherheit nachweisen konnte.

Die *zwischen 210 und 220° siedende Fraction* zeigte alle Reactionen des *Terpineols*.

Das so gewonnene *Terpineol* wurde jetzt noch einmal eine Stunde hindurch mit Kaliumdisulfat im Paraffinbad auf 200° erhitzt. Der Siedepunkt des wie erst gereinigten Products war bedeutend gefallen : fast die ganze Menge der Flüssigkeit ging nun zwischen 180 und 183° über und gab beim Bromiren sogleich ein bei 124° schmelzendes Bromid, *sie bestand also aus Dipenten.*

Es folgt daraus, *dafs man bei genügend langem Erhitzen mit Kaliumdisulfat das Terpinhydrat wohl vollständig in Dipenten überführen kann.*

Aus den vorstehenden Versuchen lassen sich nunmehr folgende Schlüsse ziehen :

Bei der Zerlegung des Terpinhydrats durch Säuren oder durch wasserentziehende Mittel entsteht unter keiner Bedingung eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O$ und dem Siedepunkt 168°. Vielmehr bilden sich je nach Umständen *vier* (nicht *zwei*, wie Tilden und Flavitzky annehmen) von einander verschiedene Körper : nämlich drei Kohlenwasserstoffe (*Terpinen*, *Terpinolen*, *Dipenten*) und eine sauerstoffhaltige Verbindung der Formel $C_{10}H_{18}O$ (das *Terpineol*). Welche von diesen Verbindungen auftreten und die Mengenverhältnisse, in denen sie auftreten, ist abhängig : erstens von dem für die Einleitung der Reaction angewandten Agens und zweitens auch von den angewandten Bedingungen (Concentration, Zeitdauer der Einwirkung, Temperatur).

Die im ersten Augenblick etwas verwirrende Thatsache, dafs Terpin bei ganz einfachen und unter ganz ähnlichen Verhältnissen ausgeführten Reactionen vier verschiedene Producte liefern kann, erscheint bei näherer Betrachtung in viel klarerem Licht.

Man findet nämlich, dafs unter allen Umständen das Ter-

pin, $C_{10}H_{20}O_2$, *zunächst* unter Wasserabspaltung *Terpineol*, $C_{10}H_{18}O$, giebt. Wendet man schwach wirkende Säuren an, so ist diese Verbindung sogar das *Hauptproduct* der Reaction.

Das Terpineol, $C_{10}H_{18}O$, verliert aber weiter so leicht 1 Mol. Wasser unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$, dafs man bei den betreffenden Reactionen meist *Gemenge* erhält. Ein solches zufälliges Gemenge haben Wiggers und List früher analysirt und darauf hin die Existenz einer Verbindung $C_{20}H_{34}O$ behauptet.

Wird die weitere Wasserabspaltung aus Terpineol mit einem *Salz* (Kaliumdisulfat) vollzogen, so entsteht ziemlich glatt der Kohlenwasserstoff *Dipenten*, d. h. *derselbe* Kohlenwasserstoff, in dessen Derivate das Terpinhydrat und eben so gut (wie unten gezeigt werden wird) das Terpineol durch andere Agentien übergeführt werden kann. [So erhält man z. B. aus Terpinhydrat mit Salzsäure das bei 50° schmelzende Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, mit Jodwasserstoffsäure das bei 77° schmelzende Jodid $C_{10}H_{18}J_2$, welche durch Halogenwasserstoffentziehung *auch glatt Dipenten liefern.*]

Ebenso spaltet in Berührung mit *Mineralsäuren* das Terpineol besonders leicht Wasser ab (s. u.), aber in diesem Fall resultirt nicht immer *Dipenten*, sondern häufig auch *Terpinen* oder *Terpinolen*, beziehungsweise alle gleichzeitig.

Es kann dies Auftreten verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe zwei Ursachen haben. Entweder das Terpineolmolecul vermag in verschiedener Weise Wasser zu verlieren, oder es entsteht aus Terpineol stets derselbe Kohlenwasserstoff, dieser unterliegt aber unter dem Einflufs von gewisser Säuren einer Veränderung. Was als richtig anzusehen ist, darüber sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Ohne auf eine Erörterung dieser Frage einstweilen einzugehen, wende ich mich daher jetzt zur Charakterisirung der von mir noch nicht näher beschriebenen Verbindungen Terpinen, Terpinolen und Terpineol.

Terpinen.

Dieser Kohlenwasserstoff wird, wie aus dem Obigen hervorgeht, am besten durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure (1 Säure : 7 Wasser) erhalten. Er siedet bei 179 bis 182° und besitzt in möglichst reinem Zustande einen citronenähnlichen, in unreinem einen cymolartigen Geruch. Mit Alkohol ist er in jedem Verhältnifs mischbar. Beim Aufbewahren verharzt er sehr schnell. Das spec. Gewicht wurde (mit der Mohr'schen Wage) zu 0,855 gefunden.

1. 0,1617 g gaben 0,5200 CO_2 und 0,1724 H_2O.
2. 0,2560 g „ 0,8237 „ „ 0,2686 „
3. 0,1737 g „ 0,5574 „ „ 0,1869 „
4. 0,1438 g „ 0,4622 „ „ 0,1517 „

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	88,21	87,71	87,75	87,52	87,66
H	11,79	11,84	11,64	11,95	11,74.

Seinen äufseren Eigenschaften nach könnte man das Terpinen mit dem genau gleichsiedenden Dipenten verwechseln und diesem Irrthum ist Tilden auch unterlegen*), indem er den durch Spaltung des Terpins mit verdünnter Schwefelsäure entstehenden Kohlenwasserstoff als identisch ansprach mit demjenigen, welcher durch Erhitzen des bei 50° schmelzenden Chlorids $C_{10}H_{18}Cl_2$ für sich entsteht. Dieses Chlorid giebt jedoch, wie ich mich durch einen besonderen Versuch**) überzeugt habe, genau denselben Kohlenwasserstoff beim Er-

*) Journ. Chem. Soc. 1879, 287.

**) 35 g des Chlorids $C_{10}H_{18}Cl_2$ (Schmelzpunkt 50°) wurden 3 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, das Product sodann mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen rectificirt. Die Hauptmenge ging nach mehrmaliger Destillation bis 185° über; die höher siedenden Antheile erwiesen sich noch als chlorhaltig. Beim Bromiren lieferte die Hauptfraction glatt grofse Mengen Dipententetrabromid.

hitzen für sich, wie beim Erhitzen mit Anilin *), nämlich reines *Dipenten*.

Terpinen und Dipenten sind nun aber ganz wesentlich von einander unterschieden durch ihr Verhalten gegen *Brom*. Während Dipenten mit Leichtigkeit ein festes, bei 125° schmelzendes Bromid liefert, giebt Terpinen nur flüssige Producte.

Auch in ihrem Verhalten gegen *Salzsäure* unterscheiden sich beide Kohlenwasserstoffe. Dipenten giebt, in ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelt, glatt das Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ vom Schmelzpunkt 50°. Unter denselben Bedingungen nimmt Terpinen auch Salzsäure auf, nach Entfernung des Aethers bleiben die entstandenen Producte aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Bei sehr starker Kälte (feste Kohlensäure) konnte ich ein Erstarren erzielen. Bei dem Versuch, die festen Chloride in derselben Weise, wie ich es für das Sylvestrenchlorid beschrieben habe, abzusaugen, erhielt ich aber nur so geringe Mengen eines festen, zwischen 50 und 51° schmelzenden Chlorids, dafs ich dessen Bildung auf eine Verunreinigung des Terpinens mit Dipenten zurückführe. Dafür, dafs der aus Terpinhydrat und verdünnter Schwefelsäure dargestellte Kohlenwasserstoff wohl immer etwas Dipenten enthält, spricht auch folgender Versuch.

Der Kohlenwasserstoff wurde in Alkohol-Aether gelöst und bis zur Rothfärbung mit Brom versetzt. Mit freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels hatte sich keine Spur von Krystallen abgeschieden, sondern nur eine ölige Flüssigkeit gebildet. Durch dieselbe wurde nun ein Dampfstrom geleitet. Dabei ging ein Theil verhältnifsmäfsig schnell als schweres Oel über, das sich bei der trockenen Destillation unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzte. Der schwerer flüchtige Rückstand wurde nach Entfernung des Wassers nochmals in

*) Diese Annalen **227**, 297, 301.

Alkohol-Aether gelöst und in offener Schale hingestellt. Nach einiger Zeit krystallisirten kleine Mengen *Dipententetrabromid* aus der Flüssigkeit aus.

Es ist damit festgestellt, dafs das Terpinen, wie es bisher erhalten wurde, noch nicht chemisch rein ist. Ein Mittel, es von dem bei gleicher Temperatur siedenden Dipenten zu trennen, wurde noch nicht gefunden und es fehlt überhaupt noch an genügend sicheren *positiven* Merkmalen, welche zur Erkennung und Identificirung jenes Kohlenwasserstoffs dienen könnten. Immerhin mufs es aber als feststehend gelten, dafs bei der Zerlegung von Terpin mit verdünnter Schwefelsäure ein vom Dipenten unzweifelhaft verschiedener Kohlenwasserstoff entsteht, und es schien mir zweckmäfsig, diese Verbindung mit einem besonderen Namen zu belegen.

Das Terpinen ist übrigens jedenfalls auch in sehr reichlicher Menge in den gegen 180° siedenden Producten enthalten, welche bei der Inversion des *Pinens* mit alkoholischer Schwefelsäure entstehen *).

Terpinolen.

Die Existenz dieses Kohlenwasserstoffs ist auch bisher stets übersehen worden. Er siedet, wie es scheint, zwischen 185 und 190°, es ist aber schwer ihn in ganz reinem Zustande zu erhalten, weil ihm meist etwas Terpinen, Dipenten oder Terpineol beigemengt ist; trotzdem läfst sich die Verbindung sehr scharf charakterisiren dadurch, dafs sie beim Bromiren in reichlicher Menge *ein festes, sehr schön krystallisirendes Tetrabromid giebt*, das sowohl vom *Dipententetrabromid* als auch vom *Limonententetrabromid vollkommen verschieden ist*, aber identisch mit dem Bromid, welches ich früher (a. a. O.) schon erhalten habe, als ich mit alkoholischer Schwefelsäure

*) Diese Annalen **227**, 283.

invertirtes*), zwischen 180 und 190° siedendes Terpentinöl bromirte.

Das Terpinolentetrabromid schmilzt bei 112 bis 113°. Es krystallisirt aus Aether in Tafeln, die gar nicht zu verwechseln sind mit den Krystallen, welche Limonen- oder Dipententetrabromid bildet. Die krystallographische Bestimmung, welche zu übernehmen Herr Dr. Hintze wieder so freundlich gewesen ist, ergab Folgendes**) :

„Krystallsystem : monosymmetrisch.

Axenverhältnifs :

$$a : b : c = 0{,}79678 : 1 : 0{,}98522;$$

$$\beta = 65°23'.$$

Beobachtete Flächen :

$c = (001)\ 0\,P$

$a = (100)\ \infty\breve{P}\infty$

$b = (010)\ \infty\breve{P}\infty$

$p = (110)\ \infty P$

$o = (11\bar{1})\ +P$

$x = (10\bar{1})\ +\breve{P}\infty$

$c : a = 001 : 100 = 65°23'$

$c : p = 001 : 110 = 70°17'$

$c : o = 001 : \bar{1}11 = 71°21'$

$c : x = 001 : \bar{1}01 = 66°40'$

$p : b = 110 : 010 = 54°\ 5'$

$o : b = \bar{1}11 : 010 = 53°49'$

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis, häufig nur von c, p, a begrenzt. Die Flächen sind nicht gestreift, aber zuweilen gekrümmt. Keine deutliche Spaltbarkeit. Die Doppelbrechung ist sehr stark.“

---

*) Es entsteht unter diesen Bedingungen augenscheinlich zunächst aus dem Pinen *Terpinhydrat*. Deshalb stimmen die Producte, welche man bei der Umwandlung des Terpentinöls mit verdünnter Schwefelsäure erhält, überhaupt mit den aus dem Terpin mit Schwefelsäure erhältlichen zum grofsen Theil überein.

) Näheres s. Zeitschr. f. Krystallogr. **10, 258.

Nicht blofs durch seine Krystallform unterscheidet sich das Terpinolentetrabromid von seinen Isomeren, sondern auch durch sein ganzes Verhalten, namentlich durch seine Unbeständigkeit. Bei längerem Aufbewahren werden nämlich die anfangs durchsichtigen, sehr glänzenden Krystalle des Bromids undurchsichtig und porcellanartig. Bestimmt man nun den Schmelzpunkt, so zeigt sich, dafs die Krystalle schon unter 100° zu schmelzen beginnen; dabei findet Gasentwicklung statt und die geschmolzene Masse nimmt eine eigenthümlich grüne Färbung an. Uebergiefst man so verändertes Bromid mit Alkohol, so wird derselbe gelbbraun; krystallisirt man das porcellanartig gewordene Bromid aus Aether mehrfach um, so kommt ein Theil wieder in der ursprünglichen Form heraus, ein anderer Theil ist aber verändert und eine ähnliche Veränderung scheint vor sich zu gehen, wenn man das reine Bromid einige Zeit etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt und dann umkrystallisirt. Ich habe diese Verhältnisse aber noch nicht näher studiren können.

Die Zusammensetzung des Bromids als $C_{10}H_{16}Br_4$ wird durch die folgende Analyse sicher gestellt.

0,1970 g gaben 0,1880 CO_2 und 0,0685 H_2O.
0,1657 g gaben 0,2730 AgBr = 0,1162 Br.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_4$	Gefunden
C	26,32	26,04
H	3,52	3,86
Br	70,16	70,15.

Das Terpinolen und seine Derivate sind sehr labile Verbindungen.

Terpineol, $C_{10}H_{17}.OH$.

Das Terpineol hat wahrscheinlich Deville*) bereits unter Händen gehabt. Es entstand bei der Behandlung von Terpentinöl mit salpetersäurehaltigem Alkohol und ich habe

*) Diese Annalen 71, 351.

bei der Darstellung des Terpinhydrats auch mehrfach Erscheinungen beobachtet, welche auf die Entstehung von Terpineol hindeuteten. Tilden hat dann, wie oben schon hervorgehoben wurde, das Terpineol unter den Spaltungsproducten des Terpinhydrats gefunden und Flavitzky*) stellte dieselbe Verbindung durch zwölftägiges Stehen von $1^1/_2$ Th. 90procentigem Alkohol, $^1/_2$ Th. Schwefelsäure und 1 Th. Links-Terpentinöl dar.

Den Siedepunkt des Terpineols fand ich um 215 bis 218°; es ist in reinem Zustande eine sehr dicke, in Wasser kaum lösliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmen Geruch. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, aber viel schwerer als die meist gleichzeitig mit ihm entstehenden Kohlenwasserstoffe, so dafs es sich von diesen zum Theil schon durch fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen trennen läfst. Die Analyse ergab :

0,2717 g gaben 0,7719 CO_2 und 0,2882 H_2O.
0,2404 g „ 0,6870 „ „ 0,2598 „

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$	Gefunden	
C	77,90	77,48	77,94
H	11,71	11,81	12,03.

Behandelt man Terpineol in ätherischer Lösung mit Salzsäure, so erhält man aus dieser Lösung leicht das bei 50° schmelzende *Chlorid* $C_{10}H_{18}Cl_2$. Aehnlich wirkt Jodwasserstoffsäure. Schüttelt man die Verbindung einige Augenblicke mit concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure durch, so entsteht ein schweres Oel, das bald zu dem bei 77° schmelzenden *Jodid* erstarrt. Diese Reaction ist für den Nachweis von Terpineol sehr bequem.

Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 200° verliert das Terpineol Wasser, unter Bildung von *Dipenten*. Ebenso findet, wie ich durch viele besondere Versuche festgestellt habe, eine

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2354.

Ueberführung von Terpineol in Terpene statt, wenn man die Verbindung mit verdünnten Säuren kocht. Was die Natur des entstehenden Terpens angeht, so richtet sie sich nach den Bedingungen des Versuchs und ist abhängig von der angewandten Säure; es gilt dafür natürlich was oben für das Terpinhydrat gesagt wurde, da dieses ja unter dem Einflufs der genannten Agentien zunächst immer in Terpineol verwandelt wird.

Eine wie grofse Rolle auch die Temperatur bei diesen Umsetzungen spielt, geht namentlich daraus hervor, dafs beim *Kochen* mit verdünnter Schwefelsäure das Terpineol glatt in H_2O und $C_{10}H_{16}$ (Terpinen) *zerfällt,* während (was auch schon von Tilden beobachtet ist) *beim Stehen mit sehr verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Verbindung unter Wasseraufnahme sich schon nach wenigen Tagen in Terpinhydrat* ($C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$) *zurückverwandelt.*

Das Terpineol verhält sich im Gegensatz zum Terpinhydrat wie eine *ungesättigte* Verbindung. Fügt man zu einer Lösung desselben in Petroläther Brom, so wird letzteres mit grofser Heftigkeit unter Entfärbung absorbirt. Kühlt man dabei die Flüssigkeit sehr stark ab (etwa mit fester Kohlensäure und Aether), so scheidet sich mit jedem Tropfen Brom ein Bromid als feste zerreibliche Masse aus, die aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort zerfliefst und daher nicht analysirt werden konnte. Läfst man eine Lösung dieses Bromids (oder, was auf dasselbe herauskommt, eine Lösung von Terpineol in Alkohol-Aether) mit *überschüssigem* Brom stehen, so beobachtet man die Bildung eines krystallisirten Bromids. Dasselbe schmilzt bei 124° und wurde als Dipententetrabromid erkannt.

Die nahen Beziehungen zwischen Terpineol und Dipenten finden durch diesen Versuch eine erneute Bestätigung.

Das Sauerstoffatom des Terpineols ist in demselben in Form einer Hydroxylgruppe enthalten.

Dafür spricht zunächst die *Leichtigkeit*, mit welcher die Verbindung durch Salzsäure in das Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ (und durch Jodwasserstoff in das zugehörige Jodid $C_{10}H_{18}J_2$) übergeführt werden kann. Die Reaction verläuft vermuthlich so, dafs sich an das Molecul $C_{10}H_{17}.OH$ 1 Mol. HCl addirt und gleichzeitig OH gegen Cl ausgetauscht wird nach den Gleichungen :

$$C_{10}H_{17}OH + HCl = C_{10}H_{18}\begin{cases}Cl\\OH,\end{cases}$$

$$C_{10}H_{18}\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + HCl = C_{10}H_{18}Cl_2 + H_2O.$$

Metallisches Natrium wirkt beim Kochen auf Terpineol unter Wasserstoffentwickelung ein. Die Reaction verläuft aber ziemlich träge und unvollständig. Beim Kochen von ganz trockenem, mit dem mehrfachen Volum Toluol verdünntem Terpineol mit 1 Mol. Natrium war von letzterem nach mehrstündiger Einwirkung nur ein verhältnifsmäfsig kleiner Theil verschwunden. Nach mehrtägigem Stehen schied sich aus der Flüssigkeit eine gallertförmige, Natrium und organische Substanz enthaltende Masse aus.

Viel besser als durch die eben angeführten Versuche wird das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Terpineol durch sein Verhalten gegen *Carbanil* bewiesen.

Mischt man gleiche Gewichtsmengen Terpineol und Carbanil mit einander, so entsteht eine leicht bewegliche, homogene Flüssigkeit, ohne dafs man eine besondere Reaction wahrnehmen kann und nur wenn das angewandte Terpineol nicht ganz trocken war, setzen sich bald kleine Kryställchen von Carbanilid in der Flüssigkeit ab. Nach längerem Stehen in gut verschlossenen Gefäfsen wird das Product aber immer dickflüssiger und nach Verlauf von einigen Tagen erstarrt es zu einem Krystallbrei. Von den anhaftenden syrupösen Mutterlaugen wurden diese Krystalle durch Waschen mit kaltem Petroläther befreit, dann wurden sie aus warmem Alkohol

umkrystallisirt, in dem sie ebenso wie in Aether leicht löslich sind. Die so erhaltenen langen weifsen Nadeln schmolzen bei 110° und gaben bei der Analyse folgende Resultate :

0,1423 g gaben 0,3884 CO_2 und 0,1153 H_2O.
0,1782 g „ 0,4877 „ „ 0,1484 „

	Berechnet für $C_{17}H_{23}O_2N$	Gefunden	
C	74,70	74,43	74,64
H	8,44	8,99	9,26.

Es hat demnach eine Vereinigung von 1 Mol. Carbanil C_6H_5NCO mit 1 Mol. Terpineol $C_{10}H_{18}O$ stattgefunden und man darf die Verbindung als *Phenyl-Terpinyl-Urethan*, $CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_{10}H_{17}\end{matrix}$, auffassen und das Terpineol selbst als *Terpinylalkohol* bezeichnen.

Von den gegenseitigen Beziehungen der zuletzt besprochenen Verbindungen kann man sich am besten eine Vorstellung bilden, wenn man annimmt, dafs das *Terpin* ein *Glycol*, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, ist. Das Chlorid dieses Glycols ist die bei 50° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$. Durch Wasserabspaltung entsteht aus dem Glycol *ein ungesättigter einatomiger Alkohol* $C_{10}H_{17}(OH)$: das *Terpineol.* Das Terpineol liefert unter Wasserverlust einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ mit zwei doppelten Kohlenstoffbindungen : das *Dipenten.* Durch Addition von Salzsäure giebt das Dipenten wieder das bei 50° schmelzende Glycolchlorid.

Auch von der zwischen *Terpineol*, *Cineol* und *Borneol* bestehenden Isomerie kann man sich jetzt schon ein Bild machen.

Während das Terpineol *unter Entstehung einer doppelten Kohlenstoffbindung* durch Wasserabspaltung aus einem Glycol sich bildet, ist das *Cineol* ein *Oxyd*, das zu seinem Glycol in derselben Beziehung steht wie das Aethylenoxyd zum Aethylenalkohol*). Ob der dem Cineol entsprechende Alkohol

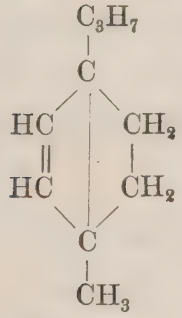
*) Vgl. diese Annalen **225**, 307.

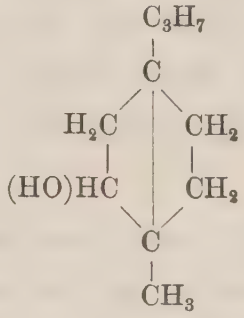
das Terpin oder eine mit diesem isomere Verbindung ist, bedarf noch näherer Untersuchung, jedenfalls stehen beide in sehr naher Beziehung, da das Cineol mit Salzsäure auch das bei 50° schmelzende Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ giebt.

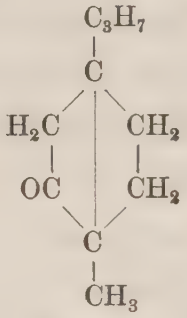
Das *Borneol* ist im Gegensatz zum Terpineol ein gesättigter Alkohol, der in derselben Beziehung zum *Camphen* steht, wie das *Terpineol* zum *Dipenten*.

Dipenten (ebenso Limonen und Terpinolen) unterscheidet sich bezüglich seiner Constitution aber sehr wesentlich dadurch vom Camphen, dafs letzteres nur *eine*, ersteres *zwei* doppelte Kohlenstoffbindungen im Molecul hat.

Ohne die Frage, wie man sich die Structurformeln dieser Verbindungen zu denken hat, bereits für spruchreif zu halten, möchte ich bei der Gelegenheit darauf hinweisen, dafs man für *Camphen*, *Borneol* und *Campher* etwa folgende Formeln annehmen kann:


Camphen


Borneol


Campher.

Diese Art der Kohlenstoffbindung würde z. B. die Abweichungen im Verhalten des Camphens und Borneols gegenüber dem des Dipentens und Terpineols gut erklären.

Zur besseren Uebersicht möchte ich die in der vorstehenden Arbeit enthaltenen Resultate kurz zusammenfassen.

I. Das Borneol, dem der Schmelzpunkt 206° zukommt, verhält sich zwar im Allgemeinen wie ein gesättigter secundärer Alkohol, er besitzt aber die Fähigkeit mit Brom, und mit Halogenwasserstoffsäuren unbeständige Doppelverbindungen zu geben, wie:

$$C_{10}H_{18}O \,.\, Br_2\,; \quad (C_{10}H_{18}O)_2BrH\,; \quad (C_{10}H_{18}O)_2JH.$$

Chlorphosphor führt in indifferenten Lösungsmitteln befindliches Borneol glatt in das Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ über und letzteres liefert wiederum ganz glatt beim Erhitzen mit Anilin festes Camphen $C_{10}H_{16}$. Dasselbe Camphen entsteht unter dem Einflufs von wasserentziehenden Mitteln *direct* aus Borneol. Nur bei Anwendung von Kaliumdisulfat läfst sich aber das Camphen isoliren. Dieser Kohlenwasserstoff selbst zersetzt sich nämlich bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink u. s. w. und auch beim Erhitzen für sich auf erhöhte Temperatur sehr leicht unter Bildung flüssiger (wahrscheinlich u. a. cymolhaltiger) Producte.

Der bisher „Borneen" genannte, aus Borneol mit Hülfe wasserentziehender Mittel dargestellte Körper ist somit kein eigenthümlicher Kohlenwasserstoff, sondern ein Gemenge von Zersetzungsproducten des Camphens.

Das Camphen liefert bei der Behandlung mit Brom unter denselben Bedingungen, unter denen Limonen und Dipenten krystallisirte Tetrabromide geben, ein Monobromsubstitutionsproduct.

Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ und Pinenchlorhydrat $C_{10}H_{17}Cl$ sind von einander sich wesentlich unterscheidende Körper.

II. Das russische und das schwedische Terpentinöl sind ganz gleich zusammengesetzt. Sie bestehen wesentlich aus einem Gemenge von r. Pinen, Sylvestren und Dipenten (dem wahrscheinlich auch Terpinen beigemengt ist).

Den charakteristischsten Bestandtheil beider Oele bildet das von Atterberg entdeckte Sylvestren, welches bei Behandlung mit Salzsäure in ätherischer Lösung ein bei 72° schmelzendes Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ liefert. Ob der beim Erhitzen des Sylvestrenchlorids mit Anilin entstehende Kohlenwasserstoff mit Sylvestren identisch ist, bedarf noch näherer Untersuchung, jedenfalls giebt er bei der Behandlung mit Salzsäure wieder das bei 72° schmelzende Chlorid.

Beim Bromiren konnten aus dem Sylvestren nur flüssige Producte erhalten werden.

III. Eine Verbindung $C_{20}H_{34}O$ (Terpinol) mit den von Wiggers und List ihr zugeschriebenen Eigenschaften existirt nicht.

Das Terpinhydrat ist eine gesättigte Verbindung; es schmilzt bei 116 bis 117°; beim Kochen mit Säuren oder wasserentziehenden Agentien entsteht daraus zunächst immer das zwischen 215 und 218° siedende Terpineol $C_{10}H_{18}O$. Durch weiter gehende Wasserabspaltung bilden sich dann aus dem Terpineol Kohlenwasserstoffe und zwar drei durch ihre Eigenschaften sich wesentlich von einander unterscheidende : das Terpinen, das Terpinolen und das Dipenten. Welcher dieser Kohlenwasserstoffe entsteht, hängt von den angewandten Bedingungen ab.

Das Terpineol ist ein ungesättigter einatomiger Alkohol. Es verbindet sich mit Carbanil zu einem bei 110° schmelzenden Urethan und absorbirt Brom unter Entfärbung. Bei der Behandlung mit überschüssigem Brom kann man aus Terpineol Dipententetrabromid erhalten.

Terpinhydrat und Terpineol geben bei der Behandlung mit Salzsäure das bei 50° schmelzende Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure das bei 77° schmelzende Jodid $C_{10}H_{18}J_2$. Ein bei 48° schmelzendes Jodid dieser Formel entsteht aus dem Terpinhydrat nicht.

Das Terpinen hat denselben Siedepunkt wie das Dipenten, aber es liefert beim Bromiren flüssige Producte und ebenso bei der Behandlung mit Salzsäure in ätherischer Lösung; während aus Dipenten unter denselben Bedingungen ein bei 125° schmelzendes Tetrabromid und ein bei 50° schmelzendes Dichlorid entsteht. Terpinen bildet sich bei der Zersetzung von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure und u. a. bei der Inversion von Pinen mit alkoholischer Schwefelsäure.

Dipenten entsteht ziemlich glatt bei der Einwirkung von Kaliumdisulfat auf Terpinhydrat oder Terpineol und beim Erhitzen des bei 50° schmelzenden Chlorids $C_{10}H_{18}Cl_2$ für sich.

Terpinolen siedet zwischen 185 und 190° und liefert beim Bromiren ein veränderliches, bei 112 bis 113° schmelzendes Tetrabromid.

Terpinen und Terpinolen konnten bisher noch nicht im Zustand vollkommener Reinheit erhalten werden.

Die von mir angebahnte Classification der Terpene*) läfst sich auf Grund der vorstehenden Untersuchung folgendermafsen ergänzen.

Neben 1) Pinen, 2) Camphen, 3) Limonen, 4) Dipenten hat man zu unterscheiden 5) Terpinolen, 6) Sylvestren (und vielleicht 7) Terpinen ?).

Nimmt man das noch nicht genügend scharf zu charakterisirende Terpinen als ein besonderes Terpen an, so kann man die eben aufgeführten Terpene in zwei Parallelreihen einordnen, deren entsprechende Glieder im Siedepunkt zusammenfallen, nämlich :

I.		II.		
Pinen	159 bis 161°	*Camphen*	160 bis 161°, fest	
Sylvestren	173 bis 175°	*Limonen*	175°	geben krystallisirte Tetrabromide.
Terpinen	179 bis 182°	*Dipenten*	180 bis 182°	
**)		*Terpinolen*	(185 bis 190°)	

Mit einer Fortsetzung dieser Untersuchung bin ich beschäftigt.

---

*) Vgl. diese Annalen **227**, 300.

) Dem Terpinolen entspricht vielleicht das im Bergamottöl enthaltene, um 185° siedende Terpen (vgl. diese Annalen **227, 291). Dasselbe gab mir beim Bromiren ein flüssiges Bromid, bei der Behandlung mit Salzsäure in ätherischer Lösung aber sehr reichliche Mengen des bei 50° schmelzenden Dichlorids.

(Geschlossen am 12. September 1885.)

Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium in Graz.

Ueber das Chlormonoxyd;

von *K. Garzarolli-Thurnlackh* und *G. Schacherl.*

(Eingelaufen den 2. August 1885.)

Der Erste, dem es gelang, nicht nur die Existenz der unterchlorigsauren Salze zu beweisen, sondern auch die in denselben enthaltene Säure zu isoliren, war Balard*). Aus der wässerigen Lösung der Säure, die Balard durch Destillation einer mit Salpetersäure zersetzten Bleichkalklösung, oder durch die Einwirkung von Chlorgas auf Silber- oder Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Wasser darstellte, schied er durch Zusatz von trockenem salpetersauren Kalk das Anhydrid derselben ab.

Er beschreibt dasselbe als ein Gas, das eine kaum etwas dunklere Färbung als das Chlor besitzt und sich im Sonnenlicht schon nach wenigen Minuten zerlegt. Behufs Ermittelung der Zusammensetzung der unterchlorigen Säure verfuhr Balard zunächst in der Weise, dafs er eine concentrirte wässerige Lösung derselben mit einem gemessenen Volumen Chlorwasserstoffgas zusammenbrachte. Bei der Umsetzung zwischen unterchloriger Säure und Salzsäure fand keine Volumänderung statt und das gebildete Chlor hatte genau das Volumen des angewendeten Chlorwasserstoffs.

Zur Controle dieser Analyse zerlegte Balard ein gemessenes Volumen des gasförmigen Chlormonoxyds durch Erhitzen und bestimmte die Volumvermehrung und den freigewordenen Sauerstoff.

*) Ann. chim. phys. **57**, 225; im Auszuge : diese Annalen **14**, 167, 298; Journal für prakt. Chemie **4**, 153.

45 Vol. des reinen Gases gaben 69 Vol. Gasgemisch und hiervon blieben 23 Vol. Sauerstoff nach der Behandlung mit Kalilauge zurück. Die Zusammensetzung des Unterchlorigsäureanhydrids mufs demnach durch die Formel Cl_2O ausgedrückt werden.

Gay-Lussac*) untersuchte später das Gas, welches bei der Einwirkung von Chlor auf trockenes Quecksilberoxyd entstand und hielt dasselbe für identisch mit dem von Balard erhaltenen. Den auffallenden Unterschied in der Färbung — das von Gay-Lussac dargestellte Gas war farblos — erklärte er durch die Annahme, dafs das von Balard erhaltene Unterchlorigsäureanhydrid durch Chlor verunreinigt gewesen sei. Analysirt hat er das Gas nicht.

Die Wiederholung von Gay-Lussac's Versuchen durch Pelouze**) ergab, dafs die Einwirkung des Chlorgases auf Quecksilberoxyd wesentlich von der Bereitungsweise des letzteren abhängt. Um die Bildung von freiem Sauerstoff bei diesem Processe zu vermeiden, verwendete er gefälltes Quecksilberoxyd, das auf 300 bis 400° erhitzt worden war.

Ueber die Darstellung des Gases macht Pelouze folgende Angabe :

„Man leitet Chlor Blase für Blase durch eine Waschflasche mit Wasser, sodann durch eine Chlorcalciumröhre und endlich durch eine Röhre, die gefälltes und wieder erhitztes Quecksilberoxyd enthält. An letztere Röhre ist eine engere angeschmolzen, deren Ende in eine Flasche taucht, in der man die Säure aufsaugen will“ . . . „Das Unterchlorigsäureanhydrid läfst sich bei gewöhnlichem Luftdruck durch Erkälten auf —20° flüssig erhalten.“

---

*) Compt. rend. **14**, 927; diese Annalen **43**, 153.

) Compt. rend. **16, 43; Ann. chim. phys. [3] **7**, 176; diese Annalen **46**, 195; Journ. f. prakt. Chemie **28**, 351.

Das condensirte Anhydrid wird als eine rothe, dem arteriellen Blute ähnlich gefärbte Flüssigkeit beschrieben, die einen sehr unangenehmen Geruch besitzt und zwischen 19 und 20° über Null siedet, sich aber beim Erwärmen meist zerlegt. Die Farbe des ebenfalls explosiven Dampfes ist röthlichgelb, ganz verschieden von der des Chlors und auch die Lösung der Säure in Wasser, welches etwa das zweihundertfache seines Volumens vom Gase aufnimmt, ist orangegelb gefärbt. Analytische Daten über die Zusammensetzung des Gases theilt Pelouze zwar nicht mit, er sagt aber in sehr bestimmter Weise, dafs seine Zersetzungsproducte in der Wärme aus einem Gemenge von 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoff bestehen.

Diejenigen Chemiker, welche sich später mit dem Chlormonoxyd beschäftigten, haben meist die chemischen Umsetzungen desselben verfolgt; unsere Kenntnifs von den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung wurde durch die Arbeiten derselben nicht wesentlich gefördert.

Aus dem Angeführten geht zweifellos hervor, dafs der von Balard untersuchten Substanz die durch die Formel Cl_2O ausgedrückte Zusammensetzung zukam. Das von Gay-Lussac erhaltene Gas war farblos und kann daher nicht mit dem von Balard dargestellten identisch sein. Vergleicht man die Arbeit von Gay-Lussac mit der von Pelouze, so wird es sehr wahrscheinlich, dafs Gay-Lussac kein reines Unterchlorigsäureanhydrid, sondern ein mit freiem Sauerstoff sehr stark verunreinigtes Product erhalten hatte, wodurch sich die abweichenden physikalischen Eigenschaften genügend erklären. Die Möglichkeit, dafs die von Pelouze condensirte Flüssigkeit aus einem Gemenge verschiedener Sauerstoffverbindungen des Chlors bestand, erscheint nicht ausgeschlossen, da weder genaue Angaben über die Zusammensetzung des aus der Flüssigkeit entwickelten Gases vor-

liegen, noch eine Dampfdichtebestimmung desselben ausgeführt worden war.

Diese Bedenken wurden nicht verringert durch die Erfahrungen, welche beim Studium anderer Sauerstoffverbindungen des Chlors im hiesigen Laboratorium gemacht worden waren und welche die Unzuverlässigkeit älterer Angaben gerade in Bezug auf diese Gruppe von Verbindungen dargethan hatten. Als wir uns behufs Ausführung anderweitiger Versuche mit dem Chlormonoxyd zu beschäftigen anfingen, stiefsen wir auch bald auf einige Erscheinungen, die mit den früheren Angaben im Widerspruch standen. Wir entschlossen uns daher, vorerst dieses Gas selbst einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und hierbei hauptsächlich auf die Ermittelung seiner Zusammensetzung, die Bestimmung der Dampfdichte, sowie des Siedepunkts der condensirten Substanz Rücksicht zu nehmen.

Darstellung und Analyse des Chlormonoxyds.

Zur Darstellung des Gases wurde durch Fällung erhaltenes Quecksilberoxyd benutzt, welches nach dem Trocknen mehrere Stunden auf 250° *) erhitzt worden war. Eine Glasröhre von 1,2 m Länge und 1,5 cm Weite, welche an einem Ende mit angeschmolzener enger Gasleitungsröhre versehen war, wurde in der Weise beschickt, dafs zunächst ein Pfropfen von ausgeglühtem Asbest eingeschoben wurde, um das Mitreifsen von festen Theilchen durch den Gasstrom zu verhindern; hierauf wurde das Quecksilberoxyd möglichst locker eingefüllt, abermals ein Asbestpfropfen eingeschoben und die Röhre mittelst eines paraffinirten Kautschukstöpsels, in welchen die das Chlorgas zuführende Röhre befestigt war, geschlossen.

So beschickt wurde die Röhre in einem langen Blech-

*) Siehe Aronheim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 26.

troge befestigt und mit Eis umgeben. Die Verbindung mit dem Condensationsapparat wurde mittelst eines kurzen Kautschukschlauchs in der Weise hergestellt, dafs die Enden der beiden Glasröhren sich berührten. Wenn ein mäfsig rascher Strom von gut getrocknetem Chlorgas über das Quecksilberoxyd geleitet wurde, so konnten in dem durch eine Kältemischung von Chlorcalcium und Eis abgekühlten Condensationsapparate in 3 Stunden 15 bis 20 cbcm flüssiges Chlormonoxyd erhalten werden.

Die Analyse des Chlormonoxyds wurde nach der von Prof. v. Pebal*) angegebenen Methode : Zersetzung eines gemessenen Volumens des Gases, Bestimmung der dabei stattfindenden Volumvermehrung, sowie der Menge des freigewordenen Sauerstoffs und Chlors ausgeführt. Die Zersetzung des Gases wurde jedoch nicht durch Erhitzen, sondern durch den elektrischen Funken bewirkt, und die a. a. O. beschriebene Explosionsröhre war daher mit eingeschmolzenen Platindrähten versehen worden. Diese Art der Zerlegung des Gases wurde gewählt, um die Explosionsröhre zu schonen, da wir gefunden hatten, dafs die Röhre ziemlich stark erhitzt werden mufs, ehe eine Zersetzung des Chlormonoxyds stattfindet.

Zur Analyse wurde das aus dem condensirten Chlormonoxyd durch Erwärmen entwickelte Gas verwendet. Bei einem Versuche, reines Chlormonoxydgas zu analysiren, ging die Explosionsröhre zu Grunde, weshalb dasselbe später mit luftfreier trockener Kohlensäure verdünnt wurde. Zu diesem Behufe wurde der von Einem von uns**) beschriebene Kohlensäureapparat zunächst mit einem Chlorcalciumrohr, dann mit dem Condensationsapparate, in welchem sich etwa 12 cbcm

---

*) Diese Annalen **177**, 1.

) Daselbst **209, 195.

flüssiges Chlormonoxyd befanden und dieser mit der in einem Bade befindlichen Explosionsröhre verbunden. Sobald die Kältemischung von dem Condensationsapparat entfernt worden war, wurde ein sehr langsamer Strom von Kohlensäure durch denselben geleitet. Nachdem der gröfste Theil der condensirten Flüssigkeit verdampft war, wurden die Hähne der Explosionsröhre geschlossen, Druck und Temperatur bestimmt, das Gas verpufft, nach Ausgleichung der Temperatur die Ausdehnung, sowie die Menge des nach der Ausdehnung in der Explosionsröhre verbliebenen Sauerstoffs (nach Absorption der Kohlensäure) gemessen und das Chlor durch Titriren bestimmt *).

Der Versuch ergab :

	Volumen	Druck **)	Temperat.	Volumen bei 0° und 760 mm Druck
1. Anfangsvolumen (trocken)	42,97	727,45	20,4	38,27
2. Nach der Explosion (feucht)	61,97	727,45	10,0	56,50
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Rohr verbliebener Sauerstoff (feucht)	14,25	726,90	12,2	12,86
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr verbliebenes Chlor = 0,08159 g	—	—	—	25,74
5. Gesammtmenge des freigewordenen Sauerstoffs	—	—	—	18,54
6. Gesammtmenge des Chlors	—	—	—	37,12
7. Ausdehnung	—	—	—	18,23

*) Diese Annalen **209**, 191.

**) Der Barometerstand ist auf 0° reducirt.

Hat das Chlormonoxyd die Zusammensetzung Cl_2O, so ergiebt sich das Volumen desselben aus der Menge des gefundenen Chlors einerseits und aus der des Sauerstoffs andererseits und mufs, falls das Gas frei war von anderen Chlor-Sauerstoffverbindungen, gleich sein dem Volumen des Chlors, ferner gleich dem doppelten Volumen des Sauerstoffs. Aus dem Chlorvolumen berechnet sich demnach die Menge des Chlormonoxyds zu 37,12, aus dem Sauerstoffvolumen zu 37,08. Diese Zahlen stimmen so gut, dafs an der Reinheit des analysirten Gases nicht zu zweifeln ist. Da das Anfangsvolumen 38,27 cbcm, das Volumen des Chlormonoxyds 37,10 cbcm (Mittel aus obigen Zahlen) beträgt, so ist die Menge der beigemischten Kohlensäure, die nicht direct bestimmt werden konnte, gleich 1,17 cbcm und diese Menge mufs bei Berechnung des Ausdehnungsverhältnisses sowohl vom Anfangsvolumen, als auch vom Volumen nach der Explosion in Abzug gebracht werden.

Aus obigen Daten ergiebt sich :

Ausdehnungsverhältnifs	37,10 : 55,33 = 2 : 2,982
Verhältnifs des Chlorvol. zu Sauerstoffvol.	37,12 : 18,54 = 2 : 0,999
Verhältnifs des Sauerstoffvol. zur Ausdehnung	18,54 : 18,23 = 1 : 0,984

Diese Zahlen führen zur Formel Cl_2O. — Das flüssige Chlormonoxyd besitzt eine dunkelbraune Färbung, sein Dampf ist gelblichbraun, in dünnen Schichten wenig intensiv gefärbt. Die Angabe, dafs das Gas durch Sonnenlicht schon in sehr kurzer Zeit zerlegt werde, fanden wir nicht bestätigt, wenigstens konnte nach einer mehr als 15 Minuten andauernden Belichtung von etwa 130 cbcm des Gases eine Zersetzung desselben nicht wahrgenommen werden. Auch beim Vergasen der Flüssigkeit unter gewöhnlichem Druck trat nie eine

Explosion ein, wenn organische Substanzen ausgeschlossen waren *).

Wenige Blasen des aus der condensirten Flüssigkeit entwickelten Gases reichen hin um Wasser zu färben, concentrirtere Lösungen besitzen eine schön goldgelbe Farbe. Das Gas hat einen äufserst unangenehmen Geruch und greift die Respirationsorgane heftig an, ein Umstand, der die Beschäftigung mit diesem Körper sehr erschwert.

Eine eigenthümliche Reaction findet statt, wenn das Chlormonoxyd über blasiges Chlorcalcium geleitet wird. Es entweicht hierbei Chlor und das Chlorcalcium wird in eine zusammenbackende Masse verwandelt, welche, nachdem sie zerkleinert und durch Liegen an der Luft vom anhängenden Gase befreit worden war, sich als ein Gemenge von Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Calcium erwies.

Wir behalten uns vor, diese Umsetzung eingehender zu studiren.

Bestimmung der Dampfdichte des Chlormonoxyds.

Die Dampfdichte dieser Verbindung scheint bis jetzt nicht experimentell bestimmt worden zu sein. Pelouze a. a. O. bemerkt diesbezüglich nur : „Da die Dichtigkeit des unterchlorigsauren Gases = 2,994 ist, so wiegt ein Liter davon — bei 0° und 0,76 m — 3,364 g.“ Die Ausführung der Versuche erfolgte in derselben Weise, wie sie von v. Pebal und Schacherl**) für die Bestimmung der Dichte der Unterchlorsäure ausführlich beschrieben wurde und es kann daher hier von einer eingehenden Schilderung abgesehen werden.

---

*) Als bei einem Versuche ein Tropfen flüssigen Chlormonoxyds auf den die Verbindung zweier Apparattheile bildenden Kautschukschlauch gelangte, trat sofort heftige Explosion unter Zertrümmerung des ganzen Apparats ein.

) Diese Annalen **213, 113.

Das aus condensirtem Chlormonoxyd dnrch Erwärmen entwickelte Gas wurde in einer mit sehr gut eingeschliffenen Hähnen — der optische Verschlufs wurde durch eine Spur concentrirter Schwefelsäure hergestellt — versehenen Glasröhre (B) gewogen. Als Gegengewicht wurde eine Röhre (E) von gleichem äufseren Volumen benutzt. Die Wägung wurde einmal direct und dann zur Controle durch Substitution ausgeführt. Die Schwingungen der Wage wurden mit einem Fernrohre beobachtet. Zur Bestimmung der Temperatur dienten Geifsler'sche, in $^1/_{10}{}^0$ getheilte Normalthermometer, die bezüglich der Verschiebung des Eispunktes untersucht worden waren. Die Barometerablesungen wurden auf Normalmetermafs und 0^0 reducirt.

Für das mit trockener kohlensäurefreier Luft vom Drucke P_l und der Temperatur t_l gefüllte Rohr B bedeutet :

g_l das zur Herstellung des Gleichgewichtes dem Rohr B zugelegte Gewicht; . . . . . .

G_l das dem Rohr B substituirte Gewicht;

L_l das Gewicht der Luft (aus Volumen, Druck und Temperatur berechnet);

p_l das Gewicht der durch das Rohr B verdrängten Luft (Druck P_l, Temperatur t_σ, Spannung des Wasserdampfes σ).

Für das mit Chlormonoxyd vom Druck P_u und der Temperatur t_u gefüllte Rohr B bedeutet :

g_u das zur Herstellung des Gleichgewichtes dem Rohr B zugelegte Gewicht;

G_u das dem Rohr B substituirte Gewicht;

L_u das Gewicht der Luft berechnet für die Temperatur t_u und den Druck P_u;

p_u das Gewicht der durch das Rohr B verdrängten Luft (Druck P_u, Temperatur t_φ, Tension des Wasserdampfes φ).

Bezeichnet man mit U_u das Gewicht und mit D_u die

Dichte des Chlormonoxyds beim Druck P_u und der Temperatur t_u, so ergiebt sich aus der directen Wägung :

$$U_u = L_l + g_l - g_u \text{ (I)},$$

und aus der Wägung durch Substitution :

$$U_u = L_l + (G_u + p_u) - (G_l + p_l) \text{ (II)},$$

und daraus die Dichte :

$$D_u = \frac{U_u}{L_u}.$$

1. Versuch.

Zum Vergasen wurden etwa 15 cbcm der condensirten Verbindung angewendet.

Der Rauminhalt des Rohres B betrug	129,94 cbcm.
Raum der durch dasselbe verdrängten Luft	162,5 „
Temperatur der trockenen atm. Luft beim Schliefsen der Hähne t_l	13,0°
zugehöriger Druck P_l	728,5 mm
Tension des Wasserdampfes (in der Wage) σ	6,0 „
bei der Temperatur t_σ	13,2°
Temperatur beim Schliefsen der mit Chlormonoxyd gefüllten Röhre t_u	22,3°
zugehöriger Druck P_u	728,6 mm
Tension des Wasserdampfes (in der Wage) φ . . .	6,55 „
bei der Temperatur t_φ	13,6°.

	Wagschale links	Wagschale rechts
1) B mit Luft (t_l 13,0°, P_l 728,5 mm) und zur Herstellung des Gleichgewichtes hinzugefügt	1,6000 g	E + 0,0086 g
2) B mit Luft ersetzt durch	75,3500 g	E + 0,0052 g
3) B mit Cl_2O (t_u 22,3°, P_u 728,6 mm) und zur Herstellung des Gleichgewichtes hinzugefügt	1,3000 g	E + 0,0056 g
4) B mit Cl_2O ersetzt durch	75,6500 g	E + 0,0050 g.

Daraus ergeben sich die Werthe für :

$g_l = 1,5914$	$p_l = 0,19162$
$g_u = 1,2944$	$p_u = 0,19132$
$G_l = 75,3534$	$L_l = 0,15380$
$G_u = 75,6506$	$L_u = 0,14898$

und durch Substitution derselben in die Gleichungen I und II:

(I) $U_u = 0{,}4508$

(II) $U_u = 0{,}4507.$

Die Dichte des Chlormonoxyds ist demnach bei 22,3° und einem Druck von 728,6 mm 3,0258.

2. Versuch.

Es wurden hierzu etwa 20 cbcm flüssigen Chlormonoxyds benutzt.

Temperatur der trockenen Luft beim Schliefsen der Hähne t_l	13,4°
zugehöriger Druck P_l	727,08 mm
Temperatur in der Wage t_σ	13,8°
Spannung des Wasserdampfes σ	5,88 mm
Temperatur der mit Cl_2O gefüllten Röhre beim Schliefsen der Hähne t_u	10,6°
zugehöriger Druck P_u	726,4 mm
Temperatur in der Wage t_φ	14,1°
Spannung des Wasserdampfes φ	6,35 mm

	Wagschale links	Wagschale rechts
1) B mit Luft (t_l 13,4°, P_l 727,08 mm) und zur Herstellung des Gleichgewichtes hinzugefügt	1,6000 g	E + 0,0040 g
2) B mit Luft ersetzt durch	75,3500 g	E + 0,0042 g
3) B mit Cl_2O (t_u 10,6°, P_u 726,4 mm) und zur Herstellung des Gleichgewichtes hinzugefügt	1,2900 g	E + 0,0058 g
4) B mit Cl_2O ersetzt durch	75,6600 g	E + 0,0042 g.

Hieraus ergeben sich:

$g_l = 1{,}5960$ $\quad p_l = 0{,}19086$

$g_u = 1{,}2842$ $\quad p_u = 0{,}19043$

$G_l = 75{,}3498$ $\quad L_l = 0{,}15329$

$G_u = 75{,}6616$ $\quad L_u = 0{,}15466.$

und daraus nach:

(I) $U_u = 0{,}4651$

(II) $U_u = 0{,}4647.$

Bei einer Temperatur von 10,6° und einem Druck von 726,4 mm ist demnach die Dichte des Chlormonoxyds 3,0072.

Vergleicht man die gefundenen Dichten mit der des Wasserstoffs und setzt letztere gleich 1, so ergiebt sich die Dichte des Chlormonoxyds :

aus dem 1. Versuch zu 43,69,

„ „ 2. „ „ 43,42,

während sich dieselbe zu 43,35 berechnet.

Bestimmung des Siedepunkts.

Bei unseren Arbeiten mit Chlormonoxyd hatte es sich bald herausgestellt, dafs der Siedepunkt nicht, wie Pelouze angiebt *), bei + 19 bis 20°, sondern beträchtlich niedriger und zwar wenig über 0° liegen müsse. Da wiederholte Versuche, die Tension des Chlormonoxyds bei verschiedener Temperatur zu bestimmen, mifslangen, so wurde die directe Bestimmung des Siedepunkts in derselben Weise, wie die Bestimmung des Siedepunkts der Unterschlorsäure **) unternommen. Um Ueberhitzung des Dampfes durch die umgebende Luft zu vermeiden, wurde ein mäfsig kalter Wintertag gewählt und die Operation im Freien in einem Hofraum ausgeführt. Da während der Condensation des Chlormonoxyds die

---

*) In der Originalabhandlung von Pelouze, Ann. chim. phys. [3] **7**, 176 und Compt. rend. **16**, 43 ist der Siedepunkt ausdrücklich mit 19 bis 20° *über* Null angeführt und dieselbe Angabe findet sich auch in der in diesen Annalen **46**, 198 gegebenen Uebersetzung dieser Arbeit, sowie in dem kurzen Auszuge in Berzelius' Jahresbericht **23**, 63, während, wie schon Aronheim (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 27) bemerkt, die meisten Lehrbücher den Siedepunkt zu — 19° angeben. Dieser Irrthum dürfte daher rühren, dafs im Journal für praktische Chemie **28**, 351 in Folge unrichtiger Uebersetzung der Pelouze'schen Arbeit — 19 bis — 20° als Siedepunkt des Chlormonoxyds angegeben ist.

) Schacherl, diese Annalen **206, 73.

Lufttemperatur — 4 bis — 5° betrug, so machte sich der Uebelstand bemerklich, dafs sich etwas Chlormonoxyd in dem Zuleitungsrohr, welches zum Condensationskölbchen führte, trotzdem dasselbe möglichst kurz gewählt worden war, verflüssigte. Dies konnte nur dadurch verhindert werden, dafs der Chlorstrom rascher über das Quecksilberoxyd geleitet wurde, wobei sich dann allerdings etwas Chlorgas der Reaction entzog und mit dem Chlormonoxyd zusammen im Condensationsapparat verdichtet wurde. Nachdem etwas mehr als 20 cbcm des Gemenges von Chlormonoxyd und freiem Chlor verflüssigt waren, wurde die Chlorentwickelung unterbrochen und der Hahn, welcher an dem das Gas zuführenden Rohr des Condensationsapparats angeschmolzen war, geschlossen. In das Kölbchen war schon vor Beginn des Versuchs ein Geifsler'sches Normalthermometer so hineingesteckt worden, dafs die Flüssigkeit das ganze Quecksilbergefäfs umgeben mufste, ferner war darauf Rücksicht genommen, dafs die Scale des Thermometers mittelst eines Fernrohrs durch einen in die Läden des anstofsenden Kellerraums geschnittenen Spalt deutlich sichtbar war. Nach Entfernung der Kältemischung wurde ein mit Wasser von + 20° gefülltes Gefäfs mittelst einer Schnur so weit aufgezogen, dafs das Kölbchen mit dem Chlormonoxyd eben eintauchte. Allsogleich begann lebhaftes Sieden und das Thermometer, welches Anfangs in Folge des Verdampfens von Chlor beträchtlich unter Null stand, stieg langsam, bis etwa + 5° erreicht war. Bei dieser Temperatur war noch etwa ein Drittel der condensirten Flüssigkeit vorhanden. Bei weiterer Beobachtung blieb das Thermometer, während stets Siedeerscheinung im Kölbchen zu bemerken war, nahezu constant und zwar bis fast Alles verdampft war. Jede Minute wurde die Temperatur abgelesen und notirt, wobei folgende Zahlen erhalten wurden :

1) + 4,8° 4) + 5,1°
2) + 5,0° 5) + 5,0°
3) + 5,1° 6) + 5,0°.

Die Beobachtung wurde eingestellt, als nur noch etwa 1 cbcm flüssiges Chlormonoxyd vorhanden war.

Der Siedepunkt des Chlormonoxyds liegt demnach unter einem Druck von 737,9 mm bei + 5,0° bis 5,1°.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

Ueber die Amidotoluoldisulfonsäure : $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{S}O_3H.\overset{5}{S}O_3H$;

von Dr. *H. Hasse.*

(Eingelaufen den 30. Juli 1885.)

Die Disulfonsäure von dieser Constitution bildet sich beim Erwärmen der o-Amidotoluol-m-sulfonsäure $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{5}{S}O_3H$ mit Schwefelsäurechlorhydrin und mit rauchender Schwefelsäure.

Die o-Amidotoluol-m-sulfonsäure läfst sich leicht in gröfserer Menge nach der Vorschrift von Nevile und Winther*) durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile Orthotoluidin und englischer Schwefelsäure — es wurden immer 100 g von jedem genommen — in einer Porcellanschale auf 200 bis 230° darstellen und wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle und Auswaschen

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1940.

mit starkem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten. — Ueber ihre Löslichkeit in Wasser liegen unter einander abweichende Angaben von Pagel*) und Gerver**) vor, weshalb ich diese Eigenschaft der Säure noch einmal bestimmte.

100 g Lösung enthielten nach 24 Stunden bei 10° 2,6805 wasserfreie Säure.

100 g Lösung enthielten nach 48 Stunden bei 12° 2,6841 wasserfreie Säure.

100 g Lösung enthielten nach 72 Stunden bei 11° 2,6920 wasserfreie Säure.

Zur Darstellung der Disulfonsäure wird die getrocknete und fein gepulverte Monosulfonsäure mit etwas mehr als 1 Mol. Schwefelsäurechlorhydrin im Oelbad erhitzt. Bei 120° beginnt das Aufschäumen und man steigert während mehrerer Stunden die Temperatur allmählich auf 160°, bis der Retorteninhalt vollständig zusammengesintert und trocken erscheint. Ueber 160° erfolgt leicht eine Zersetzung der Disulfonsäure. Durch Auflösen in Wasser, Verdampfen der Lösung, Erhitzen des Rückstands auf 120° und Neutralisation der wieder in Wasser gelösten Masse mit Baryumcarbonat oder Bleicarbonat wird sie gereinigt und endlich durch Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats in farblosen Krystallen gewonnen.

Oder es wird 1 Th. der Monosulfonsäure mit 3 Th. rauchender Schwefelsäure etwa 1 Stunde auf 150 bis 170° erhitzt und aus dem in Wasser gelösten Rückstand mit Baryumcarbonat oder Bleicarbonat ein Salz der Disulfonsäure dargestellt.

Nach beiden Methoden wird dieselbe Säure erhalten, wovon ich mich im Laufe der Untersuchung überzeugt habe. Die Angaben, welche sich im Folgenden auf die mit rauchender

---

*) Diese Annalen **176**, 293.

) Daselbst **169, 375.

Schwefelsäure dargestellte Disulfonsäure beziehen, sind durch ein vorgesetztes b bezeichnet.

Dafs Schwefelsäure und Schwefelsäurechlorhydrin dieselben Sulfonsäuren erzeugen, scheint die Regel zu sein. Bei Einwirkung des Chlorhydrins auf Orthotoluidin erhielt ich die auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehende o-Amidotoluol-m-sulfonsäure. Eine Nitrobenzolsulfonsäure wurde von Armstrong*) aus Nitrobenzol und Schwefelsäurechlorhydrin dargestellt, aber die Structur derselben nicht ermittelt. Ich habe den Versuch mit 50 g Nitrobenzol wiederholt und die gebildeten Nitrobenzolsulfonsäuren durch Ueberführung in die Amide und wiederholtes Umkrystallisiren derselben getrennt. Es war wie bei Behandlung des Nitrobenzols mit rauchender Schwefelsäure, oder der Benzolsulfonsäure mit concentrirter Salpetersäure, in bei weitem gröfster Menge die Metaverbindung (Schmelzpunkt des Amids 166°) entstanden, von der Ortho- und Paraverbindung aber nur so wenig, dafs die Amide nicht genau auf den richtigen Schmelzpunkt zu bringen waren:

das Amid der Orthosäure schmolz bei 177° statt bei 186°;

das Amid der Parasäure schmolz bei 135° statt bei 131°.

Amidotoluoldisulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{3}{S}O_3H . \overset{5}{S}O_3H$, $1^1/_2 H_2O$, bildet farblose, feine, nadelförmige, strahlig gruppirte Krystalle, die sich sowohl in Wasser, als auch in heifsem Alkohol leicht lösen.

100 g Lösung enthalten nach 44 Stunden bei 23° 9 g Säure.

3,1866 g lufttrocken lieferten bei 130° 0,3006 H_2O.

b. 0,4375 g „ „ „ 130° 0,0408 „

0,346 g wasserfrei „ 0,599 $BaSO_4$.

b. 0,541 g „ „ 0,933 „

	Berechnet	Gefunden	
			b.
Krystallwasser	9,2	9,4	9,3
S	24,0	23,8	23,7.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 356.

Amidotoluoldisulfonsaures Baryum.

Neutrales : $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 \langle \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} \rangle Ba , 3H_2O$. — Aus verdünnter weingeistiger Lösung erhält man grofse compacte, sehr flächenreiche Krystalle des triklinen Systems, leicht löslich in heifsem und kaltem Wasser, aus wässeriger Lösung durch Alkohol fällbar.

0,784 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,093 H_2O.
b. 1,544 g „ „ „ 160° 0,1765 „
0,3826 g wasserfrei „ 0,2198 $BaSO_4$.
b. 0,3656 g „ „ 0,2093 „

	Berechnet	Gefunden	b.
Krystallwasser	11,8	11,8	11,4
Ba	34,0	33,8	33,6.

Saures : $(C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . SO_3H . SO_3)_2Ba , 3^1/_2 H_2O$. — Weifse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

0,772 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,063 H_2O.
0,643 g wasserfrei „ 0,219 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	8,6	8,2
Ba	20,5	20,3.

Amidotoluoldisulfonsaures Kalium,

$C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . \langle \begin{matrix} SO_3K \\ SO_3K \end{matrix} , 2H_2O$. — Sehr schöne monokline Tafeln, die leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich sind. Das Krystallwasser entweicht zum Theil schon über Schwefelsäure, vollständig bei 160°.

1,739 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,1725 H_2O.
b. 2,236 g „ „ „ 160° 0,2075 „
0,269 g wasserfrei „ 0,2425 CO_2 und 0,059 H_2O.
b. 0,473 g „ „ 0,430 „ „ 0,102 „
0,446 g „ „ 0,614 $BaSO_4$.
b. 0,318 g „ „ 0,440 „
0,7542 g „ „ 0,3788 K_2SO_4.
b. 0,683 g „ „ 0,345 „

	Berechnet	Gefunden	
			b.
Krystallwasser	9,5	9,9	9,3
C	24,5	24,6	24,7
H	2,0	2,4	2,4
S	18,7	18,8	18,9
K	22,7	22,5	22,6.

Amidotoluoldisulfonsaures Natrium,

$C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . \langle \begin{matrix} SO_3Na \\ SO_3Na \end{matrix}$, $6\,H_2O$. — Schief abgestumpfte tafelförmige Krystalle.

0,473 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,122 H_2O.
0,374 g wasserfrei „ 0,1667 Na_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	25,8	25,8
Na	14,8	14,4.

Amidotoluoldisulfonsaures Calcium,

$C_6H_2 . CH_3 . NH_2 \langle \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} \rangle Ca$, $5\,H_2O$. — Lang gestreckte Tafeln, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

0,2075 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,045 H_2O.
0,563 g wasserfrei „ 0,101 CaO.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	21,0	21,6
Ca	13,1	12,8.

Amidotoluoldisulfonsaures Blei.

Neutrales : $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 \langle \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} \rangle Pb$, $2\,H_2O$. — Sehr harte farblose Säulen, weniger löslich in Wasser als das Kalium- und Baryumsalz, unlöslich in Weingeist.

3,095 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,212 H_2O.
1,246 g wasserfrei „ 0,793 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	7,1	6,8
Pb	43,8	43,5.

Saures : $(C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . SO_3H . SO_3)_2Pb$, $6^1/_2\,H_2O$. — Farblose quadratische Säulen, leichter löslich in Wasser als das neutrale Salz.

3,922 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,538 H_2O.

0,755 g wasserfrei „ 0,305 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	13,7	13,7
Pb	28,0	27,6.

Die Amidotoluoldisulfonsäure zerlegt sich, auch wenn sie vollkommen vom Krystallwasser befreit ist, bei circa 240° in Schwefelsäure und o-Amidotoluol-m-sulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{5}{S}O_3H$. Die getrocknete Säure wurde in einem zugeschmolzenen Rohr im Oelbad bis auf 240° erhitzt und die bei dieser Temperatur geschmolzene Masse aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle unterschieden sich im Aussehen nicht von der aus o-Toluidin und Schwefelsäure dargestellten o-Amidotoluol-m-sulfonsäure und zur Bestätigung der Identität wurde auch noch die Löslichkeit bestimmt :

100 g Lösung enthielten nach 3 Tagen bei 21° 3,35 wasserfreie Säure.

100 g Lösung enthielten nach 8 Tagen bei 18° 3,13 wasserfreie Säure.

Die *Diazoverbindung* bildet sich langsam beim Einleiten salpetriger Säure in eine mit Eis gekühlte concentrirte Lösung der Disulfonsäure. Diese färbt sich zuerst rothbraun und giebt dann einen gelben krystallinischen Niederschlag, von dem sich noch mehr abscheidet, wenn in die abfiltrirte Flüssigkeit nach Zusatz von starkem Alkohol wieder salpetrige Säure eingeleitet wird. — Die Diazoverbindung besteht aus mikroskopischen Nadeln, explodirt nicht durch den Schlag mit dem Hammer und verbrennt lebhaft auf dem Platinblech.

0,684 g mit Wasser gekocht lieferten 52,5 cbcm N *).

*) Alle angeführten Gasvolumen beziehen sich auf 760 mm Druck und 0°.

	Berechnet nach der Formel $C_6H_2.CH_3.SO_3H\langle^{SO_3}_{N}\rangle N$	Gefunden
N	10,0	9,7.

Die neutralen und sauren Salze der Disulfonsäure geben diazosaure Salze bei Behandlung mit salpetriger Säure, erstere unter Abscheidung der Hälfte des Metalls als salpetersaures Salz.

Diazotoluoldisulfonsaures Kalium,

$C_6H_2.CH_3.SO_3K\langle^{SO_3}_{N}\rangle N$. — Feine gelbe Prismen, die sich beim Einleiten der salpetrigen Säure in die Lösung des neutralen oder sauren Kaliumsalzes als Krystallbrei abscheiden. Sie enthalten kein Krystallwasser.

0,425 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten beim Kochen mit Wasser 29 cbcm N.

0,544 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,1472 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
N	8,8	8,5
K	12,3	12,1.

Diazotoluoldisulfonsaures Baryum,

$(C_6H_2.CH_3.N_2.SO_3.SO_3)_2Ba, 4H_2O$, scheidet sich aus der concentrirten wässerigen Lösung erst nach Zusatz von Weingeist in mikroskopischen, gut ausgebildeten Tafeln ab.

0,587 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten beim Kochen mit Wasser 32,6 cbcm N.

0,587 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,1821 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
N	7,3	7,1
Ba	18,0	18,2.

Diazotoluoldisulfonsaures Blei,

$(C_6H_2.CH_3.N_2.SO_3.SO_3)_2Pb$. — Gelbe tafelförmige Krystalle, die sich zum Theil schon aus der wässerigen Lösung als Krystallpulver abscheiden, vollständig aber erst nach Zusatz von Weingeist.

0,427 g lieferten beim Kochen mit Wasser 26,5 cbcm N.

0,427 g „ 0,168 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
N	7,3	7,3
Pb	27,2	26,8.

Kresoldisulfonsäure. — Die Diazoverbindung wird mit Wasser gekocht und eingedampft. Bei langsamer Ausscheidung in Tafeln, bei schneller Krystallisation in Nadeln anschiefsend, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

Kresoldisulfonsaures Kalium,

$C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{O}H . \overset{3}{S}O_3K . \overset{5}{S}O_3K , 1^1/_2 H_2O$. — Braune, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln, die durch Thierkohle nicht entfärbt werden.

0,761 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,060 H_2O.
0,534 g wasserfrei „ 0,268 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	7,3	7,9
K	22,6	22,5.

Kresoldisulfonsaures Baryum,

$C_6H_2 . CH_3 . OH\langle \overset{SO_3}{SO_3} \rangle Ba , 3^1/_2 H_2O$. — Gelbe, zu Warzen vereinigte kleine Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser und daraus durch Weingeist fällbar.

0,665 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,091 H_2O.
0,536 g wasserfrei „ 0,309 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	13,5	13,7
Ba	34,0	33,9.

Oxäthyltoluoldisulfonsäure. — Die Diazoverbindung zerlegt sich beim Kochen mit absolutem Alkohol unter einem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber langsam unter Bildung dieser Oxäthylsäure*). Die Angabe von Nevile und

*) Es ist schon häufig beobachtet, dafs die Diazoverbindungen beim Erhitzen mit absolutem Alkohol in Oxäthylverbindungen übergehen und nicht unter gleichzeitigem Auftreten von Aldehyd an Stelle des Stickstoffs Wasserstoff tritt. Ich citire hier nur einige, im hiesigen Laboratorium beobachtete Fälle : Hayduck,

Winther*), dafs bei dieser Reaction Toluolmetadisulfonsäure entstehen soll, ist zu berichtigen; übrigens geben diese Chemiker auch nur an, dafs sie aus dem bei Zersetzung der Diazoverbindung mit Weingeist entstehenden Product beim Schmelzen mit Kalihydrat Orcin erhalten haben, eine weitere Untersuchung desselben wird wohl nicht ausgeführt sein.

Oxäthyltoluoldisulfonsaures Baryum,

$C_6H_2 . CH_3 . OC_2H_5 \langle \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} \rangle Ba$, $2^1/_2\, H_2O$. — Kleine gelb gefärbte, wetzsteinförmige Krystalle.

0,441 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0425 H_2O.
0,326 g wasserfrei „ 0,297 CO_2 und 0,080 H_2O.
0,384 g „ „ 0,205 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	9,4	9,6
C	25,0	24,8
H	2,3	2,7
Ba	31,8	31,4.

Das *Kaliumsalz* krystallisirt in gelblich gefärbten Nadeln.

Bromtoluoldisulfonsäure bildet sich beim Erhitzen der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure.

Bromtoluoldisulfonsaures Kalium,

$C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{Br} . \overset{3}{S}O_3K . \overset{5}{S}O_3K$, $4H_2O$, wird aus dem Baryumsalz mit Kaliumcarbonat dargestellt. Tafelförmige Krystalle, etwas leichter löslich als das Baryumsalz. Das Krystallwasser entweicht langsam beim Stehen an der Luft, vollständig bei 120°.

0,768 g lieferten bei 120° 0,115 H_2O.
0,389 g wasserfrei lieferten 0,165 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	15,0	14,9
K	19,1	19,0.

1874, diese Annalen **172**, 213; Zander, 1879, daselbst **198**, 25; Heffter, 1883, daselbst **221**, 352; Paysan, 1883, daselbst **221**, 214 und 363; Mohr, 1883, daselbst **221**, 222.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2993.

Bromtoluoldisulfonsaures Baryum,

$C_6H_2 . CH_3 . Br\langle^{SO_3}_{SO_3}\rangle Ba$, $1^1/_2 H_2O$. — Lange farblose, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

1,564 g lufttrocken lieferten bei 120° 0,093 H_2O.

0,463 g wasserfrei „ 0,229 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	5,5	5,9
Ba	29,4	29,9.

Das *Chlorür*, aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid dargestellt, krystallisirt aus Aether in farblosen Prismen. Schmelzpunkt 90°.

Das *Amid* ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich und schmilzt bei 236 bis 238°.

Toluoldisulfonsäure. — Die Bromtoluoldisulfonsäure wurde in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, bis schwach alkalische Reaction eingetreten war, dann zur Trockene verdampft und mit Phosphorchlorid das Chlorür dargestellt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Auflösen in Aether schied es sich immer ölig wieder ab und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Bei dem Versuch, es mit Ammoniak in das Amid zu verwandeln, entstand

Toluoldisulfonsaures Ammonium, $C_6H_3 . CH_3\langle^{SO_3NH_4}_{SO_3NH_4}$. — Aus verdünntem Weingeist krystallisirt es in farblosen, gut ausgebildeten Nadeln, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

0,275 g lieferten 0,443 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	22,4	22,1.

Ein besseres Resultat wurde mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Das diazotoluoldisulfonsaure Kalium wurde in überschüssige, in einer Retorte befindliche concentrirte Jodwasserstoffsäure eingetragen und nach Beendigung der Stickgasentwickelung noch 3 bis 4 Stunden im Oelbad auf 135 bis 140°

erhitzt, um in der zuerst entstandenen Jodtoluoldisulfonsäure das Jod vollständig durch Wasserstoff zu ersetzen; die überdestillirte Jodwasserstoffsäure wurde mehreremal wieder zurückgegossen. Es ist darauf zu achten, dafs die Temperatur nicht über 140° steigt, weil sonst tiefer eingreifende Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel erfolgt. Der Retorteninhalt wird in Wasser gelöst, zur Entfernung des Jods und der Jodwasserstoffsäure in einer Schale auf dem Wasserbad eingedampft und der wieder in Wasser gelöste Rückstand mit Kaliumcarbonat neutralisirt und nochmals eingedampft. Das toluoldisulfonsaure Kalium, nachdem es durch Waschen mit siedendem Alkohol von Jodkalium befreit ist, wird aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Toluoldisulfonsaures Kalium,

$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{S}O_3K . \overset{5}{S}O_3K , 2^1/_2 H_2O$. — Farblose, in Wasser leicht, in starkem Alkohol nicht lösliche Krystalle.

0,704 g lufttrocken lieferten bei 130° 0,0835 H_2O.
0,326 g wasserfrei „ 0,458 $BaSO_4$.
0,303 g „ „ 0,158 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	12,1	11,8
S	19,5	19,3
K	23,8	23,4.

Toluoldisulfonchlorür, $C_6H_3 . CH_3 \begin{cases} SO_2Cl \\ SO_2Cl' \end{cases}$ wurde aus dem reinen Kaliumsalz dargestellt und krystallisirte aus Aether in langen farblosen Prismen. Schmelzpunkt 132°.

0,403 g lieferten 0,424 AgCl.
0,348 g „ 0,553 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	24,6	25,9
S	22,1	21,8.

Das aus dem Chlorür dargestellte *Amid* ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in glänzenden kleinen Blättchen. Schmelzpunkt über 230°.

Die Structur dieser *Toluoldisulfonsäure* ist $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{S}O_3H . \overset{5}{S}O_3H$. Dieses folgt aus ihrer Entstehung aus der Amidotoluoldisulfonsäure, welcher nach den Untersuchungen von Nevile und Winther*) und von Städel**) die Constitution $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{3}{S}O_3H . \overset{5}{S}O_3H$ zukommt.

In der Absicht, aus der Amidotoluoldisulfonsäure eine Trisulfonsäure darzustellen, wurde sie mit Schwefelsäurechlorhydrin im Oelbad langsam bis auf 225 bis 230° erhitzt. Der schwarz gefärbte Rückstand löste sich leicht in Wasser und nachdem er durch Abdampfen der Lösung und Erhitzen der trockenen Masse auf 120° von Salzsäure befreit worden war, wurde er mit Bleicarbonat in das Bleisalz übergeführt und aus diesem mit Schwefelwasserstoff das Blei wieder gefällt. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation war das Filtrat kaum noch gefärbt und gab nach der Neutralisation mit Baryumcarbonat ein durch Umkrystallisiren leicht zu reinigendes Salz, welches aber nichts anderes als das bekannte o-amidotoluol-m-sulfonsaure Baryum war. Die vermuthete Trisulfonsäure wurde jetzt in den Mutterlaugen des Baryumsalzes gesucht. Aus diesen wurde mit Kaliumcarbonat ein Kaliumsalz gewonnen, das in sehr schönen, farblosen, durchsichtigen rhombischen Prismen krystallisirte, aber nicht ein trisulfonsaures, sondern ein *o-amidotoluoldisulfonsaures Kalium*, $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 \begin{cases} SO_3K \\ SO_3K \end{cases} , 6\,H_2O$, war. Der Krystallwassergehalt und die Eigenschaften machen es wahrscheinlich, dafs die Säure dieses Salzes nicht die oben beschriebene Disulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{3}{S}O_3H . \overset{5}{S}O_3H$, ist, und dafs bei der hohen Darstellungstemperatur eine Umlagerung einer Sulfogruppe

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2992.

) Daselbst **14, 901.

stattgefunden hat. — Das Kaliumsalz ist sehr leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich. Bei 160 bis 180° verliert es $1^1/_2$ Mol., bei 200° sehr langsam den Rest des Krystallwassers.

0,6185 g lufttrocken lieferten bei 160 bis 180° 0,047 H_2O.
0,6185 g „ „ „ 200° 0,145 H_2O.
0,2925 g wasserfrei „ 0,389 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
$1^1/_2$ Krystallwasser	7,3	7,5
6 „	23,9	23,4
S	18,6	18,3.

Von dieser Disulfonsäure stand mir nicht genug zu Gebote, um sie genauer untersuchen zu können.

Greifswald, den 28. Juli 1885.

Ueber eine Nitrotoluidinsulfonsäure;

von Dr. *G. Foth.*

(Eingelaufen den 30. Juli 1885.)

Während schon mehrere Nitranilinsulfonsäuren untersucht worden sind, ist, so viel ich weifs, noch keine Nitrotoluidinsulfonsäure bekannt. Ich stellte eine solche aus dem o-Nitro-p-toluidin, sowohl mit Schwefelsäure, als auch mit Schwefelsäurechlorhydrin dar und erhielt nach beiden Methoden dieselbe Säure.

Reines *o-Nitro-p-toluidin* (Schmelzpunkt 77,5°) läfst sich aus dem Dinitrotoluol $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{N}O_2$ (Schmelzpunkt 71°) durch Reduction mit Schwefelammonium nicht leicht in gröfserer Menge im reinen Zustand gewinnen, weil, wie Gräff gezeigt hat, bei Einwirkung in der Wärme (und in der Kälte geht die Reaction sehr langsam vor sich) zugleich

das p-Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 107°) sich bildet. Dagegen ist es nach Hübner's*) oder Collin und Nölting's**) Vorschrift, durch Eingiefsen einer Mischung von Schwefelsäure mit der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure in eine gut abgekühlte Lösung des p-Toluidins in überschüssiger Schwefelsäure, leicht zu erhalten. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich nach beendigter Einwirkung ein aus schwefelsaurem o-Nitro-p-toluidin bestehender Krystallbrei aus, der durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt wird. Zur Darstellung der Sulfonsäure eignet sich das schwefelsaure Salz besser als die freie Base. Diese wurde jedoch auch isolirt und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und verdünntem Weingeist den von Beilstein und Kuhlberg angegebenen Schmelzpunkt 77,5°, dagegen nach der Destillation mit Wasserdämpfen den Schmelzpunkt 78° bis 79°.

Einwirkung englischer Schwefelsäure. — Gleiche Molecule des schwefelsauren Nitrotoluidins und englischer Schwefelsäure werden in einer Porcellanschale unter stetem Umrühren bis auf höchstens 160 bis 170° erhitzt. Bei 140 bis 150° beginnt die Einwirkung, der Schaleninhalt wird flüssig, erhärtet aber allmählich wieder. Nähert sich die Temperatur 170°, so mufs die Flamme schnell entfernt werden, denn jetzt steigt die Temperatur von selbst bis auf 180 bis 190° und bei Ueberschreitung dieser Grenze tritt unfehlbar Verkohlung ein. Die erhärtete Masse wird mit Wasser unter Zusatz von Baryumcarbonat gekocht und aus der Lösung des Baryumsalzes die schwer lösliche Nitrotoluidinsulfonsäure mit Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute ist gering, weil ein Theil des Nitro-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1716.

) Daselbst **17, 263.

toluidins sich beim Erhitzen verflüchtigt, ein anderer unangegriffen bleibt.

Einwirkung rauchender Schwefelsäure. — Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Th. Nitrotoluidin mit 10 Th. rauchender Schwefelsäure auf 160 bis 170° war dieselbe Sulfonsäure entstanden, aber sehr viel Nitrotoluidin unverändert geblieben. Als schwefelsaures Nitrotoluidin in rauchender Schwefelsäure gelöst und noch Schwefelsäureanhydrid eingeleitet wurde, hatte sich nach 24stündigem Stehen nur wenig Sulfonsäure gebildet. Als aber 1 bis $1^1/_2$ Stunden auf 135 bis 150° erhitzt wurde, war fast alles Nitrotoluidin in die Sulfonsäure übergeführt. — Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Kreide neutralisirt und aus der vom Gyps abfiltrirten Flüssigkeit die Sulfonsäure mit Salzsäure gefällt. Die Trennung der Flüssigkeit von den grofsen Mengen Gyps ist mit Unbequemlichkeiten verbunden und aus diesem Grund die folgende Darstellungsmethode vorzuziehen.

Einwirkung des Schwefelsäurechlorhydrins. — Das Nitrotoluidin wird mit etwas mehr als einem Molecul Chlorhydrin in einer Retorte im Oelbad auf 160° erhitzt und nach 4 Stunden der fest gewordene Inhalt in Ammoniak aufgelöst; das Ammoniumsalz wird durch Krystallisation gereinigt und aus ihm mit Salzsäure die Sulfonsäure gefällt. — Die Ausbeute kommt der berechneten Menge nahe.

Dafs nach diesen Methoden dieselbe Säure entsteht und nicht etwa Isomere auftreten, davon habe ich mich überzeugt.

Nitrotoluidinsulfonsäure, $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{N}H_2.\overset{5}{S}O_3H$, wird aus den Lösungen ihrer Salze durch Salzsäure als gelblichweifses Krystallpulver gefällt. Aus Wasser umkrystallisirt, besteht sie aus hellgelben Nadeln, die sich an der Luft und am Licht etwas dunkler färben; in nicht ganz reinem Zustand krystallisirt sie häufig in Blättchen. In kaltem Wasser ist sie

sehr schwer, in heifsem etwas leichter und in Alkohol kaum löslich. Auf dem Platinblech erhitzt verkohlt sie ohne vorher zu schmelzen; mit Wasser auf 180° erhitzt spaltet sie Schwefelsäure ab.

100 g Lösung der mit rauchender Schwefelsäure dargestellten Säure enthielten nach 30 Tagen bei 11° 0,1743 Säure.

100 g Lösung der mit Schwefelsäurechlorhydrin dargestellten Säure enthielten nach 5 Tagen bei 15° 0,1603 Säure.

0,298 g Säure mit rauchender Schwefelsäure dargestellt lieferten 0,3012 $BaSO_4$.

0,3085 g Säure mit Schwefelsäurechlorhydrin dargestellt lieferten 0,3147 $BaSO_3$.

	Berechnet	Gefunden	
S	13,8	13,9	14,0.

Nitrotoluidinsulfonsaures Kalium,

$C_6H_2 . CH_3 . NO_2 . NH_2 . SO_3K , H_2O$. — Kleine harte orangerothe Nadeln oder Prismen, leicht in heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser und verdünntem Alkohol löslich.

0,5325 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0335 H_2O.

0,3427 g wasserfrei „ 0,388 CO_2 und 0,096 H_2O.

0,294 g „ „ 27,5 cbcm N (765 mm und 24°).

0,2865 g „ „ 0,246 $BaSO_4$.

0,244 g „ „ 0,078 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	6,2	6,3
C	31,1	30,9
H	2,6	3,1
N	10,4	10,5
S	11,8	11,8
K	14,4	14,3.

Nitrotoluidinsulfonsaures Baryum,

$(C_6H_2 . CH_3 . NO_2 . NH_2 . SO_3)_2Ba , 4H_2O$, krystallisirt aus Wasser in kurzen gelblich-rothen Prismen mit $4H_2O$, von welchen $3H_2O$ beim Liegen an der Luft entweichen. Beim Vermischen der heifsen wässerigen Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol (95 pC.) setzten sich büschelförmig vereinigte Nadeln

mit $4H_2O$ und kleine rothe Warzen mit nur $1H_2O$ ab. Durch Schlämmen können beide Formen von einander getrennt werden und gehen beim Umkrystallisiren in einander über. In heifsem Wasser ist es ziemlich leicht, in kaltem viel schwerer löslich.

0,316 g mit rauchender Schwefelsäure dargestelltes Salz lieferte bei 150° 0,034 H_2O.

0,282 g wasserfrei lieferten 0,110 $BaSO_4$.

0,8615 g mit Schwefelsäurechlorhydrin dargestelltes Salz lieferte bei 150° 0,090 H_2O.

0,364 g wasserfrei lieferten 0,142 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
$4H_2O$	10,7	10,7	10,4
Ba	22,9	22,9	22,9.

0,176 g warzenförmig krystallisirt lieferten bei 150° 0,0055 H_2O.

0,1705 g wasserfrei lieferten 0,065 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
$1H_2O$	2,9	3,1
Ba	22,9	22,4.

Nitrotoluidinsulfonsaures Blei,

$(C_6H_2 . CH_3 . NO_2 . NH_2 . SO_3)_2Pb$, $3^1/_2 H_2O$ (?). — Rothe, zu Büscheln vereinigte kleine Nadeln, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem und in verdünntem Alkohol schwer löslich.

0,287 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,023 H_2O.

0,949 g „ „ „ 150° 0,079 „

0,307 g wasserfrei „ 0,141 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
3 Mol. Krystallwasser	7,45	8,0	8,3
$3^1/_2$ „ „	8,6		
Pb	30,9	31,3.	

Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in langen goldgelben Nadeln oder schmalen Prismen und löst sich leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser.

Das *Silbersalz* ist ein aus feinen, weifsen, glänzenden Prismen bestehender Niederschlag, der sich am Licht schwärzt,

in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich ist. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Eine *Disulfonsäure* aus der Nitrotoluidinsulfonsäure darzustellen glückte nicht. Schwefelsäurechlorhydrin wirkte bei 150 bis 160° nicht ein und bei 170 bis 180° fand fast vollständige Verkohlung statt. Rauchende Schwefelsäure zeigte ein ganz ähnliches Verhalten: war die Temperatur zu niedrig, so blieb die Monosulfonsäure unverändert, steigerte man sie, so war das einzige Resultat die Verkohlung einer kleineren oder gröfseren Menge der Säure.

Die *Diazoverbindung,* $C_6H_2 . CH_3 . NO_2 \left\langle \begin{matrix} SO_3 \\ N \end{matrix} \right\rangle N$, entsteht nur sehr langsam beim Einleiten salpetriger Säure in Wasser oder Alkohol, in welchem die freie Sulfonsäure suspendirt ist, jedoch sehr leicht, wenn man die Lösung ihres Kaliumsalzes mit Kaliumnitrit vermischt und unter Umrühren verdünnte Schwefelsäure hinzugiefst. Es scheidet sich ein braunes Krystallpulver aus, das unter dem Mikroskop rhombische Prismen mit spiegelnden Flächen erkennen läfst. Die beim Einleiten salpetriger Säure in absoluten Alkohol, in welchem die Amidosäure suspendirt ist, entstehende Diazoverbindung ist ein röthlichweifses Krystallpulver. Auf dem Platinblech erhitzt verpufft sie lebhaft, dagegen nicht durch den Schlag. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, beim Erwärmen damit löst sie sich mit blutrother Färbung unter Stickgasentwickelung; in Weingeist löst sie sich nicht und wird beim Kochen damit auch nicht zersetzt.

Diese Diazoverbindung zeigt das merkwürdige Verhalten, beim Kochen mit Wasser nur $^2/_3$ der beiden die Diazogruppe constituirenden Atome Stickstoff zu entwickeln, aber beim Erhitzen mit Eisenchlorid die ganze Menge. Dieses Verhalten erinnert an die Hydrazinverbindungen und bedarf einer näheren Untersuchung, die ich bisher noch nicht ausführen konnte.

Die Annahme, dafs vielleicht eine schon theilweise zersetzte Diazoverbindung vorläge — obgleich Präparate von verschiedenen Darstellungen genommen wurden — fand ihre Widerlegung durch die Resultate einer nach Dumas' Methode ausgeführten Stickstoffbestimmung.

0,3643 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 54,5 cbcm N (758 mm und 18°).

	Berechnet	Gefunden
3 At. N	17,3	17,2.

Beim Erhitzen mit Wasser lieferten :

0,392 g über Schwefelsäure getrocknet 25,5 cbcm N (765 mm und 23°).
0,3785 g „ „ „ 24,5 „ „ (771 „ „ 23°).
0,3635 g „ „ „ 24,5 „ „ (770 „ „ 25°).

Beim Erhitzen mit Natronlauge lieferten :

0,366 g über Schwefelsäure getrocknet 23,5 cbcm N (756 mm und 14°).

	Berechnet	Gefunden			
2 At. N	11,5	7,4	7,4	7,6	7,5.

Beim Erhitzen mit Eisenchlorid lieferten :

0,4325 g über Schwefelsäure getrocknet 41,5 cbcm N (767 mm und 15°).

	Berechnet	Gefunden
2 At. N	11,5	11,5.

Die beim Kochen der Diazoverbindung mit Wasser entstehende Lösung hinterläfst beim Eindampfen eine braune harzartige Masse, die mit Alkalien kein Ammoniak entwickelt, sich sehr leicht in Wasser löst und weder aus Wasser noch Weingeist in Krystallen erhalten werden kann. Das daraus durch Kochen mit Baryumcarbonat dargestellte *Baryumsalz* ist sehr leicht löslich und bleibt beim Eindampfen als amorphe, nicht zum Krystallisiren zu bringende Masse zurück. Ebensowenig konnten das *Bleisalz* und *Kaliumsalz* in Krystallen erhalten werden; auch sie sind sehr leicht löslich und bleiben beim Eindampfen der Lösung syrupförmig zurück.

Die *Diazoverbindung* verändert sich nicht, wenn sie mit *absolutem Alkohol* unter einem Ueberdruck von 400 mm

Quecksilber zum Sieden erhitzt wird. Um zu einer Nitrotoluolsulfonsäure zu gelangen, mufste mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt werden. Bei Anwendung von etwa 2 g der Diazoverbindung ist die Zersetzung in einer Stunde beendigt, die Röhren öffnen sich, wie vorauszusehen war, mit Druck und die dunkelrothe Lösung wird auf dem Wasserbad zur Entfernung des Alkohols eingedampft.

Nitrotoluolsulfonsäure, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{5}{S}O_3H$, ist sehr leicht löslich und konnte weder aus Wasser noch Alkohol in Krystallen erhalten werden. Auch das *Baryum-* und *Bleisalz* lösten sich sehr leicht in Wasser und Weingeist und wurden nur als undeutlich krystallinische Pulver gewonnen, die zur Analyse nicht geeignet waren. — Das *Kaliumsalz* wurde aus dem Baryumsalz mit Kaliumcarbonat dargestellt und krystallisirte in rothgelben, derben Prismen, die sich sehr leicht in Wasser lösen; die Mutterlauge dieses Salzes trocknete zu einer braunen zähen Masse ein.

Nitrotoluolsulfonchlorür, $C_6H_3.CH_3.NO_2.SO_2Cl$, aus dem reinen Kaliumsalz mit Phosphorchlorid dargestellt, krystallisirt aus Aether in dicken Prismen, die sich leicht in Aether und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroïn lösen. Schmelzpunkt 50°.

0,341 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,2125 AgCl.
0,341 g „ „ „ „ 0,3408 $BaSO_4$.
0,3175 g „ „ „ „ 0,320 „

	Berechnet	Gefunden	
Cl	15,1	15,4	—
S	13,6	13,7	13,8.

Das aus diesem Chlorür mit Ammoniak erhaltene *Amid* krystallisirte in langen glänzenden weifsen Nadeln, die sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist lösten. Schmelzpunkt 133,5°.

Toluidinsulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{5}{S}O_3H$. — Die Nitrotoluolsulfonsäure wurde mit Schwefelammonium reducirt und nach Verdunsten des Schwefelammoniums mit Barythydrat das

toluidinsulfonsaure Baryum,

$(C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . SO_3)_2Ba , 7H_2O$, dargestellt. Es krystallisirt in Tafeln oder Blättchen, die leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

0,4195 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,083 H_2O.
0,3355 g wasserfrei „ 0,1525 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	19,8	19,8
Ba	26,9	26,7.

Um auf leichtere Weise, als durch Erhitzen mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren, aus der Diazoverbindung die Nitrotoluolsulfonsäure zu gewinnen, wurde ihre Zersetzung mit Natriumalkoholat versucht. Es entwickelt sich auch schon in der Kälte Stickstoff, der leicht und vollständig beim Erwärmen entweicht. Das Product der Einwirkung ist aber nicht Nitrotoluolsulfonsäure, sondern

Oxäthylnitrotoluolsulfonsäure,

$C_6H_2 . CH_3 . NO_2 . OC_2H_5 . SO_3H$. — Die nach dem Verdunsten des Weingeistes zurückbleibende braune schmierige Masse wurde mit Alkohol und Schwefelsäure vom Natrium befreit und das Filtrat vom Natriumsulfat mit Bleicarbonat gekocht. Aus dem Bleisalz wurde das Blei wieder mit Schwefelwasserstoff entfernt und die entfärbte Lösung der freien Säure mit Baryumcarbonat in das Baryumsalz übergeführt. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene freie Säure krystallisirte in feinen, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslichen Nadeln.

Oxäthylnitrotoluolsulfonsaures Baryum,

$(C_6H_2 . CH_3 . NO_2 . OC_2H_5 . SO_3)_2Ba , 4H_2O$, scheidet sich aus der heifsen wässerigen Lösung beim Erkalten in hellgelben, glänzenden Blättchen aus.

0,3555 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,035 H_2O.

0 3205 g wasserfrei „ 0,114 $BaSO_4$.

0,3307 g „ „ 0,401 CO_2 (die Wasserstoffbestimmung verunglückte).

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	9,9	9,8
Ba	20,8	20,9
C	32,9	33,0.

Das *Kaliumsalz* krystallisirt in gelblichweifsen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Die aus der Diazoverbindung dargestellten Säuren, Nitrotoluolsulfonsäure und Toluidinsulfonsäure, gestatten die relative Stellung der Sulfogruppe mit Wahrscheinlichkeit zu bestimmen. Da von dem o-Nitro-p-toluidin ausgegangen und an die Stelle von NH_2 Wasserstoff eingeführt wurde, so stehen in der Nitrotoluolsulfonsäure und der Amidotoluolsulfonsäure CH_3 : NO_2 und CH_3 : NH_2 in der Stellung 1 : 2; für die Sulfogruppe ist die Stelle 4 ausgeschlossen, es bleibt also die Wahl zwischen den drei Säuren :

1) $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{3}{S}O_3H$,

2) $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{5}{S}O_3H$,

3) $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{6}{S}O_3H$.

Hefs*) stellte aus o-Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure bei 150 bis 160° eine Sulfonsäure dar, deren Chlorid aus Aether und Eisessig in Tafeln krystallisirte, die bei 36° schmolzen. Diese Säure hat sehr wahrscheinlich die unter 3 angegebene Structur und da sie, nach dem Schmelzpunkt des Chlorürs, nicht identisch mit der meinigen ist, so bleibt für diese nur eine der unter 1 und 2 gegebenen Gruppirungen.

v. Pechmann**) hat eine Nitrotoluolsulfonsäure beschrieben, die der unter 1 gegebenen Formel entspricht.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 489.

) Diese Annalen **173, 215.

Weil aber das Chlorür und Amid der Säure nicht dargestellt wurden, habe ich, um die Vergleichung mit meiner Säure zu ermöglichen, diese Versuche nachgeholt. Eine nach den Angaben v. Pechmann's dargestellte Nitrotoluolsulfonsäure gab ein *Chlorür*, dessen Schmelzpunkt 58,5° und ein *Amid*, dessen Schmelzpunkt 163,5° war. Also auch diese Säure ist nur isomer mit der von mir untersuchten, für welche mithin nur die Structur $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{5}{S}O_3H$ übrig bleibt.

Die Toluidinsulfonsäure, welche ich aus dieser Nitrosäure erhielt, gab ein in Blättchen krystallisirendes Baryumsalz mit 7 Mol. Krystallwasser. Pagel*) und Nevile und Winther**) haben ein Baryumsalz mit demselben Krystallwassergehalt beschrieben und nach ihren Untersuchungen mufs die Säure desselben auch einer der unter 1 und 2 gegebenen Formeln entsprechen.

Der von mir untersuchten Nitrotoluidinsulfonsäure kommt also die Formel $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{N}H_2 . \overset{5}{S}O_3H$ zu.

Jodtoluidinsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{4}{J} . \overset{5}{S}O_3H , H_2O$. — In concentrirter Jodwasserstoffsäure löst sich die Diazoverbindung der Nitrotoluidinsulfonsäure sogleich unter Stickgasentwickelung und Jodabscheidung; allmählich läfst die Reaction bei fortgesetztem Eintragen nach und mufs durch Erwärmen, zuletzt bis auf 130 bis 140° im Oelbad, unterstützt werden. Eine Ueberschreitung dieser Temperatur ist zu vermeiden, weil sonst die Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel weiter geht. Nach Entfernung des gröfsten Theils der Jodwasserstoffsäure und des Jods durch Destillation wird der in Wasser gelöste Rückstand in einer Schale auf dem Wasserbad eingedampft, dann in verdünnter Sodalösung gelöst und aus

*) Diese Annalen **176**, 293.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13, 1941.

dem Filtrat mit Salzsäure die Jodtoluidinsulfonsäure gefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle ist sie rein.

Feine atlasglänzende Nadeln, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser löslich.

0,353 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,0195 H_2O.

0,3267 g wasserfrei „ 12,5 cbcm N bei 756 mm Druck und 13°.

0,302 g wasserfrei lieferten 0,226 AgJ.

0,344 g „ „ 0,2463 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	5,4	5,5
N	4,5	4,5
J	40,6	40,4
S	10,2	9,9.

Das *Baryumsalz* krystallisirt in schönen rhombischen Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Versuche, aus dieser Säure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure eine Toluidinsulfonsäure zu gewinnen, schlugen fehl. Erhitzt man sie mit sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure in einer Retorte und giefst das Destillat mehreremal zurück, so bleibt sie wesentlich unverändert. Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr mit der Jodwasserstoffsäure auf 180°, so findet eine tiefer eingreifende Zersetzung statt; der Röhreninhalt verflüchtigt sich zum gröfsten Theil beim Abdampfen in einer Schale auf dem Wasserbad.

Läfst man Natriumamalgam auf die Säure einwirken, so wird nicht nur das Jod herausgenommen, sondern auch die Sulfogruppe angegriffen.

Toluylendiaminsulfonsäure, $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{N}H_2.\overset{5}{S}O_3H$. — Die Nitrotoluidinsulfonsäure wird nicht von Schwefelammonium, wohl aber von Zinnchlorür in die Toluylendiaminsulfonsäure übergeführt. Nachdem die durch Erwärmen beförderte Reaction beendigt ist, leitet man durch die mit Wasser verdünnte

Lösung Schwefelwasserstoff und concentrirt das Filtrat auf dem Wasserbad. Es scheiden sich Krystalle der Chlorwasserstoffverbindung der Toluylendiaminsulfonsäure aus, die sich beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von Salzsäure zersetzen und auf diesem Weg leicht ganz frei von Salzsäure zu bekommen sind : Man kocht die fein gepulverte salzsaure Verbindung einige Zeit mit Wasser, giefst die Flüssigkeit klar ab und kocht den Rückstand noch so oft mit Wasser aus, bis Silberlösung in diesem keine Salzsäure mehr nachweist. Die ungelöst gebliebene Toluylendiaminsulfonsäure wird endlich aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt. Aus den abgegossenen Flüssigkeiten gewinnt man durch Eindampfen die in Lösung gegangene Toluylendiaminsulfonsäure wieder.

Diese Säure setzt sich beim Erkalten der heifs gesättigten wässerigen Lösung in kleinen, harten, glänzenden, schwach bräunlich gefärbten Prismen oder Rhomboëdern ab, die kein Krystallwasser enthalten und selbst in heifsem Wasser sehr schwer löslich sind. Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr wird die Schwefelsäure abgespalten. Sie treibt die Kohlensäure aus und bildet mit den Metallen meist leicht lösliche Salze; auch mit Säuren geht sie Verbindungen ein.

100 g Lösung enthielten nach $2^1/_2$ tägigem Stehen bei 10^0 0,1079 Säure.

100 g Lösung enthielten nach $3^1/_2$ tägigem Stehen bei 10^0 0,1054 Säure.

0,319 g lieferten 0,366 $BaSO_4$.

0,2835 g „ 35 cbcm N bei 764 mm Druck und 25^0.

	Berechnet	Gefunden
S	15,8	15,7
N	13,8	13,8.

Chlorwasserstoffsaure Toluylendiaminsulfonsäure, $C_6H_2 . CH_3 . SO_3H(NH_2)_2 , HCl , H_2O$. — Grofse hellbraune oder matt rosa gefärbte rhombische Prismen, die sich mit Wasser wie angegeben zersetzen. Das Krystallwasser konnte nicht

durch Erhitzen der trockenen Substanz bestimmt werden, weil dann auch Salzsäure entweicht.

0,3197 g lieferten 0,176 AgCl.

0,306 g „ 28,5 cbcm N bei 762 mm Druck und 16°.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13,8	13,6
N	10,9	10,9.

Bromwasserstoffsaure Toluylendiaminsulfonsäure, $C_6H_2 . CH_3 . SO_3H(NH_2)_2 , HBr , H_2O$, gleicht der chlorwasserstoffsauren Verbindung im Aussehen und in den Eigenschaften.

0,3505 g lieferten 0,219 AgBr.

0,5725 g „ 46 cbcm N bei 755 mm Druck und 20°.

	Berechnet	Gefunden
Br	26,6	26,6
N	9,3	9,1.

Die *schwefelsaure Toluylendiaminsulfonsäure* krystallisirt aus der Lösung der Säure in verdünnter heifser Schwefelsäure in langen weifsen Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Die *salpetersaure Toluylendiaminsulfonsäure* krystallisirt ebenfalls in Nadeln, ist aber leichter löslich als die schwefelsaure Verbindung.

Toluylendiaminsulfonsaures Baryum, $[C_6H_2 . CH_3 . (NH_2)_2SO_3]_2Ba , 5\frac{1}{2} H_2O$, ist sehr leicht löslich in Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten einer heifsen concentrirten Lösung nach Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol (95 pC.) in weifsen glänzenden Blättchen und Tafeln ab.

0,4215 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,0675 H_2O.

0,354 g wasserfrei „ 0,1535 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	15,5	16,0
Ba	25,4	25,5.

Toluylendiaminsulfonsaures Kalium, $C_6H_2 . CH_3 . (NH_2)_2 . SO_3K , H_2O$. — Auch dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, setzt sich aber in schönen, weifsen,

glänzenden Prismen ab, wenn die heifse concentrirte Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt wird.

0,3595 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,0255 H_2O.
0,334 g wasserfrei „ 0,1205 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	6,9	7,1
K	16,2	16,2.

Nitrotolylhydrazinsulfonsäure, $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{N_2}H_3.\overset{5}{S}O_3H$. — Nach der hier im Laboratorium häufig angewandten Methode zur Darstellung der Hydrazinverbindungen läfst sich auch diese leicht gewinnen. Die Diazoverbindung wird in eine kalt gehaltene Lösung mäfsig verdünnter saurer Zinnchlorürlösung eingetragen; sie löst sich zuerst, aber sehr bald setzt sich am Boden die Hydrazinverbindung als hellgelbe amorphe Masse ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisirt wird. Da sie sich beim längeren Kochen mit Wasser etwas zersetzt, mufs sie mit heifsem Wasser übergossen und nach einmaligem Aufkochen die Lösung vom Rückstand abgegossen werden; beim Erkalten scheidet sich dann die Hydrazinverbindung ab.

Schwach gelb gefärbte quadratische Tafeln oder Blättchen ohne Krystallwasser. Auf dem Platinblech verpuffend, schwer löslich in kaltem Wasser. In der Siedhitze reducirt die Lösung Sublimat zu Calomel; aus alkalischer Silberlösung scheidet sie schon bei gelindem Erwärmen das Metall ab; Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte reducirt; Eisenchlorid wird in Eisenchlorür verwandelt; Quecksilberoxyd wird schon in der Kälte unter Stickgasentwickelung reducirt, ebenso wirkt chromsaures Kalium.

0,3788 g lieferten 0,1375 H_2O und 0,4765 CO_2.
0,366 g „ 53,2 cbcm N bei 750 mm Druck und 15°.
0,3895 g „ 0,361 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	34,0	34,3
H	3,6	4,0
N	16,9	16,8
S	12,9	12,7.

Beim Erwärmen mit Eisenchlorid wird $^2/_3$ des Stickstoffs gasförmig entwickelt.

0,440 g lieferten 43,5 cbcm N bei 746 mm Druck und 17°.

	Berechnet	Gefunden
N	11,3	11,3.

Das gebildete Eisenchlorür wurde mit Kaliumpermanganat bestimmt. Es waren entstanden 207,7 pC. der angewandten Substanz an Eisenchlorür, der Rechnung nach hätten entstehen sollen 205,7 pC.

Nitrotolylhydrazinsulfonsaures Baryum, $(C_6H_2.CH_3.NO_2.N_2H_3.SO_3)_2Ba$, $4H_2O$. — Lange gelbe Prismen, sehr leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich. Schon bei 100° fängt es an sich zu zersetzen, weshalb das Krystallwasser nicht direct bestimmt werden konnte.

0,3623 g lufttrocken lieferten 0,1197 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	19,5	19,4.

Ueber zwei Disulfonsäuren des p-Toluidins;

von Dr. *L. Richter.*

(Eingelaufen den 31. Juli 1885.)

Die Disulfonsäuren der Toluidine sind noch kaum untersucht worden. Mir sind nur zwei kurze Angaben über dieselben bekannt, von Lorenz*) über eine aus dem m-Toluidin

*) Diese Annalen **172**, 188.

und von v. Pechmann*) über eine aus dem p-Toluidin sich bildende. Sie wurden in den Mutterlaugen der Monosulfonsäuren, die beim Erhitzen der Toluidine mit rauchender Schwefelsäure entstehen, aufgefunden und in zu geringer Menge, um mehr als einige ihrer Salze untersuchen zu können.

Weit leichter als durch Erhitzen der Monosulfonsäuren mit rauchender Schwefelsäure lassen sich diese Disulfonsäuren mit Schwefelsäurechlorhydrin, SO_3HCl, darstellen. Die Monosulfonsäuren mit der berechneten Menge des Chlorhydrins im Oelbad auf bestimmte Temperatur erwärmt, liefern die Disulfonsäuren ohne Nebenproducte und dafs dieselben Säuren wie bei Behandlung mit rauchender Schwefelsäure entstehen, habe ich für die von mir untersuchten nachgewiesen.

I. Disulfonsäure aus p-Amidotoluol-m-sulfonsäure.

Nach dem Verfahren von Nevile und Winther**), nämlich Erhitzen gleicher Gewichtstheile Paratoluidin und englischer Schwefelsäure auf 210 bis 230°, bietet die Darstellung der Sulfonsäure $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{N}H_2 . \overset{3}{S}O_3H$ gar keine Schwierigkeiten. Schon nach Verlauf einer Viertelstunde ist bei Anwendung von 100 g Paratoluidin die anfangs flüssige Mischung fest geworden und giebt nach zweimaligem Umkrystallisiren, zuletzt unter Zusatz von Thierkohle, die reine Amidotoluolsulfonsäure in Form gelber Nadeln. Durch noch öfter wiederholtes Umkrystallisiren kann sie fast farblos erhalten werden.

Von dieser Säure wurden 20 g (1 Mol.), nachdem sie vollkommen getrocknet und fein gepulvert worden war, in einer tubulirten Retorte mit 14 g (etwas mehr als 1 Mol.) SO_3HCl längere Zeit im Oelbad erhitzt. Bei 110° tritt

*) Diese Annalen **173**, 217.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13, 1947.

schwaches Aufschäumen von entweichender Salzsäure ein, man erhält die Temperatur während 2 Stunden auf 120° und zuletzt noch ebenso lange auf 140 bis 160°. Die Entwickelung der Salzsäure hat dann aufgehört und in der Retorte befindet sich ein grauweifser Rückstand, der sich leicht in kaltem Wasser löst und dessen Lösung wieder zur Trockene gebracht und noch einige Stunden auf 120° erhitzt wird, um alle Salzsäure auszutreiben. — Es ist vortheilhafter, wie angegeben etwas mehr als die berechnete Menge des Chlorhydrins zu nehmen, weil sonst leicht Theile der Amidosäure mit ihm nicht in Berührung kommen. Dieser Ueberschufs ist noch nicht bei zweistündigem Erhitzen auf 140 bis 160° vollständig entfernt, weshalb sich auch der Retorteninhalt beim Uebergiefsen mit Wasser erwärmt und zur Entfernung aller Salzsäure zuletzt noch auf 120° erwärmt werden mufs. Die wieder in Wasser aufgelöste Masse wird mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das gut krystallisirende Baryumsalz dient zur Darstellung der übrigen Derivate der Disulfonsäure.

Um zu entscheiden, ob bei Behandlung dieser Amidotoluolsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure dieselbe Disulfonsäure entsteht, wurden 15 g der Amidosäure mit 60 g rauchender Schwefelsäure während $1^1/_2$ Stunden im Oelbad auf 160° erhitzt, dann in Wasser gelöst, mit Kalkmilch neutralisirt, die vom Gyps befreite Lösung eingedampft, mit Weingeist versetzt und mit Schwefelsäure aller Kalk gefällt. Die in der weingeistigen Lösung befindliche freie Säure wurde in das Baryumsalz übergeführt. Die nach dieser Methode dargestellte Disulfonsäure verhielt sich genau so, wie die mit Chlorhydrin dargestellte und im Folgenden sollen die aus ihr gewonnenen Verbindungen durch Vorsetzung des Buchstabens b bezeichnet werden.

p-Amidotoluoldisulfonsäure,

$C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . SO_3H . SO_3H , 2H_2O.$

Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure bildet nach dem Eindampfen des Filtrats eine weich anzufühlende Krystallmasse, die unter dem Mikroskop lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln erkennen läfst, sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Weingeist löst. Bei 120° verliert sie das Krystallwasser. Im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf 140°, oder im trockenen Zustand auf 200° erhitzt, giebt sie 1 Mol. Schwefelsäure ab und es entsteht wieder die als Ausgangsmaterial dienende p-Amidotoluol-m-sulfonsäure. Dieses interessante Verhalten wird unten näher besprochen. — Die Säure bildet saure und neutrale Salze, die meistens gut krystallisiren und in Wasser leicht löslich sind.

0,576 g lufttrocken lieferten bei 120° 0,070 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	11,8	12,1.

Amidotoluoldisulfonsaures Baryum.

Neutrales : $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 \langle \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} \rangle Ba , 3H_2O.$ — Farblose, oft sehr grofse compacte, zuweilen lang gestreckte rhombische Tafeln, sehr leicht in heifsem, etwas weniger in kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich. Von dem Krystallwasser entweichen $2^1/_2$ Mol. bei 180°, der Rest erst bei fünfstündigem Erhitzen auf 210°. Ueber 215° tritt gelbe Färbung und der Geruch nach Toluidin auf.

0,561 g lufttrocken lieferten bei 210° 0,070 H_2O.
b. 0,429 g „ „ „ 210° 0,053 „
0,491 g wasserfrei „ 0,2825 $BaSO_4$.
b. 0,376 g „ „ 0,215 „

	Berechnet	Gefunden	
			b.
Krystallwasser	11,8	12,4	12,3
Ba	34,1	33,9	33,6.

Saures : $(C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . SO_3H . SO_3)_2Ba$, $3\,H_2O$. — Weifse Warzen, die aus feinen verzweigten Nadeln zusammengesetzt sind, leicht in heifsem, etwas weniger in kaltem Wasser löslich.

0,7105 g lufttrocken lieferten bei 130° 0,055 H_2O.
0,542 g wasserfrei „ 0,186 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	7,5	7,7
Ba	20,5	20,2.

Amidotoluoldisulfonsaures Kalium,

$C_6H_2 . CH_3 . NH_2 \begin{matrix} SO_3K \\ SO_3K \end{matrix}$, $2\,H_2O$. — Aus dem Baryumsalz mit Kaliumcarbonat dargestellt. Aus der heifsen wässerigen Lösung setzt sich nach Zusatz von nicht zu viel Weingeist das Salz in langen, farblosen, sehr spitzen Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser ab, auf Zusatz von mehr Weingeist fällt es in kleinen undeutlichen Krystallen, die kein Krystallwasser enthalten. In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol nicht löslich. Bei 140° verliert es das Krystallwasser, über 210° zersetzt es sich, wobei der Geruch nach Toluidin auftritt.

0,7275 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,0699 H_2O.
b. 0,359 g „ „ „ 140° 0,033 „
0,3955 g wasserfrei „ 0,201 K_2SO_4.
0,5925 g „ „ 0,3005 „
b. 0,326 g „ „ 0,169 „
0,591 g „ „ 0,848 $BaSO_4$.
0,668 g „ „ 25 cbcm N bei 765 mm Druck u. 19°.
0,6635 g „ „ 0,593 CO_2 und 0,146 H_2O.

	Berechnet	Gefunden		
				b.
C	24,4	24,5	—	—
H	2,0	2,4	—	—
N	4,1	4,3	—	—
S	18,6	18,9	—	—
K	22,7	22,8	22,7	23,2
Krystallwasser	9,5	9,6	—	9,2.

Amidotoluoldisulfonsaures Blei.

Neutrales : $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 \langle \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} \rangle Pb$. — Aus verdünnten Lösungen schwach röthlich gefärbte, seideglänzende, zuweilen strahlig vereinigte Nadeln, aus concentrirteren Lösungen kleine weifse, zu Warzen vereinigte Nadeln. Beide Formen enthalten kein Krystallwasser. In Wasser ist es ziemlich leicht, in Alkohol nicht löslich.

0,4455 g lieferten 0,284 $PbSO_4$.
0,297 g „ 0,190 „

	Berechnet	Gefunden	
Pb	43,8	43,5	43,7.

Saures : $(C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . SO_3H . SO_3)_2Pb , 2H_2O$. — Aus feinen weifsen Nadeln zusammengesetzte Warzen, in Wasser etwas schwerer löslich als das neutrale Salz.

0,6275 g lufttrocken lieferten bei 130° 0,0295 H_2O.
0,492 g wasserfrei „ 0,201 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	4,7	4,7
Pb	28,0	27,9.

Die p-Amidotoluoldisulfonsäure spaltet 1 Mol. H_2SO_4 ab, wenn sie für sich auf 200° oder mit Wasser auf 140° erhitzt wird.

Um die Quantität der abgeschiedenen Schwefelsäure zu bestimmen, wurden im zugeschmolzenen Rohr 0,4945 g der getrockneten Säure 15 Minuten auf 205° erhitzt, dann in heifsem Wasser gelöst und mit Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt. Es wurden erhalten 0,376 g $BaSO_4$ = 10,4 pC. S, während, wenn 1 Mol. H_2SO_4 ausgetreten wäre, 11,9 pC. S hätten gefunden werden müssen. Die Uebereinstimmung ist für derartige Versuche hinlänglich genau, um das Austreten von 1 Mol. H_2SO_4 zu beweisen.

Die auf 205° erhitzte Säure war zusammengesintert und hatte eine gelblichgraue Farbe angenommen. Ein Theil mufste sich zersetzt haben unter Abgabe von HO zur Bildung von H_2SO_4 aus der Gruppe HSO_3, aber der bei weitem gröfste

Theil war p-Amidotoluol-m-sulfonsäure, die durch mehrfaches Umkrystallisiren in den bekannten gelben Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser gewonnen wurde.

0,54 g lufttrocken lieferten bei 130° 0,023 H_2O.
0,176 g wasserfrei „ 0,2265 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	4,6	4,2
S	17,1	17,5.

Um jeden Zweifel zu heben, dafs beim Erhitzen der Disulfonsäure die p-Amidotoluol-m-sulfonsäure entsteht, wurde eine gröfsere Menge dieser Säure durch Erhitzen der Disulfonsäure dargestellt, dann mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure in die Diazoverbindung und diese mit Bromwasserstoffsäure in p-Bromtoluol-m-sulfonsäure übergeführt.

Die *p-Bromtoluol-m-sulfonsäure,* aus ihrem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, bildete gelblichweifse, feine, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

p-Bromtoluol-m-sulfonsaures Baryum,
$(C_7H_6BrSO_3)_2Ba$, $7\,H_2O$. — Gelbliche, in Wasser sehr leicht lösliche harte Tafeln.

0,373 g lufttrocken lieferten bei 190° 0,061 H_2O.
0,312 g wasserfrei „ 0,115 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	16,8	16,3
Ba	21,5	21,6.

p-Bromtoluol-m-sulfonchlorür wurde aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid dargestellt und schied sich aus Aether in farblosen Krystallen ab, die bei 61° schmolzen.

p-Bromtoluol-m-sulfonamid, aus dem Chlorür mit Ammoniak gewonnen, krystallisirte aus heifser wässeriger Lösung in langen flachen Prismen, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösten und bei 152° schmelzen.

Diese Verbindungen sind schon von Post und Retschy*), von v. Pechmann**) und von Nevile und Winther***) untersucht und die einzige Verschiedenheit in den Angaben liegt darin, dafs v. Pechmann den Schmelzpunkt des Amids bei 147° liegend angiebt, während Post und Retschy ihn wie ich bei 152° fanden. Nach öfterem Umkrystallisiren des Amids blieb er constant bei 152° und das Amid v. Pechmann's mag wohl nicht vollkommen rein gewesen sein. Post und Retschy sprechen von einem *flüssigen* Chlorür dieser p-Bromtoluolsulfonsäure, aus ihren Angaben scheint aber hervorzugehen, dafs sie die Reindarstellung desselben gar nicht versucht haben.

Die *Diazoverbindung* der Amidotoluoldisulfonsäure ist wegen ihrer grofsen Löslichkeit nicht leicht darzustellen. Wird salpetrige Säure in einen in Eis gestellten Brei von Disulfonsäure und Wasser eingeleitet, so entsteht eine Lösung der Diazoverbindung, aus welcher sich nichts abscheidet. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn statt des Wassers Alkohol genommen wird und erst bei freiwilligem Verdunsten des Alkohols in einer Schale setzen sich gelbe Krystalle der Diazoverbindung ab, die auf dem Platinblech verpuffen und mit Wasser gekocht Stickgas entwickeln. Von absolutem Alkohol werden sie nicht gelöst und auch nicht zersetzt, wenn sie mit demselben unter einem Ueberdruck einer 600 mm hohen Quecksilbersäule gekocht werden. — Die Salze dieser Diazoverbindung krystallisiren gut.

Diazotoluoldisulfonsaures Kalium,

$C_6H_2 . CH_3 . N_2 . SO_3 . SO_3K$. — Die concentrirte wässerige Lösung der Amidodisulfonsäure oder ihres Kaliumsalzes wird

---

*) Diese Annalen **169**, 7.

) Daselbst **173, 208.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1947.

mit der berechneten Menge Kaliumnitrit und dann mit verdünnter Schwefelsäure vermischt. Nach einiger Zeit scheiden sich grofse, goldgelbe, quadratische Prismen des Kaliumsalzes ab. Sie bilden sich auch beim Einleiten salpetriger Säure in eine wässerige Lösung des neutralen oder sauren Kaliumsalzes der Disulfonsäure. Sie enthalten kein Krystallwasser, lösen sich ziemlich leicht in Wasser, entwickeln beim Kochen damit Stickgas, wobei die Lösung zuerst intensiv roth, zuletzt wieder farblos wird und verbrennen auf dem Platinblech unter sehr starkem Aufblähen.

0,675 g mit Wasser gekocht lieferten 45,2 cbcm N bei 764,2 mm Druck und 23°.

	Berechnet	Gefunden
N	8,8	8,8.

Diazotoluoldisulfonsaures Baryum,

$(C_6H_2 . CH_3 . N_2 . SO_3 . SO_3)_2Ba$. — Salpetrige Säure wird in die abgekühlte Lösung des sauren amidodisulfonsauren Baryums eingeleitet. Die Lösung erstarrt bald durch Abscheidung gelblichweifser feiner Nadeln.

0,297 g mit Wasser gekocht lieferten 19 cbcm N bei 760 mm Druck und 0°.

0,297 g lieferten 0,097 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
N	8,1	8,0
Ba	19,8	19,3.

Diazotoluoldisulfonsaures Blei,

$(C_6H_2 . CH_3 . N_2 . SO_3 . SO_3)_2Pb$. — Die wässerige Lösung des sauren amidodisulfonsauren Bleis wird mit salpetriger Säure behandelt und mit starkem Alkohol das Diazosalz gefällt; oder das saure Bleisalz wird in absolutem Alkohol suspendirt und salpetrige Säure eingeleitet. Zu Gruppen vereinigte, kleine, wohlausgebildete rothe Prismen.

0,536 g mit Wasser gekocht lieferten 30,2 cbcm N bei 760 mm Druck und 0°.

0,536 g lieferten 0,212 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
N	7,3	7,0
Pb	27,2	27,0.

Aus diesen diazotoluoldisulfonsauren Salzen werden beim Kochen mit Wasser die Salze der

p-Kresoldisulfonsäure, $C_6H_2 . CH_3 . HO . SO_3H . SO_3H$, gewonnen. Die aus dem Baryumsalz in Freiheit gesetzte Säure scheidet sich beim Erkalten der warmen syrupdicken, braun gefärbten Lösung als Krystallbrei ab, in welchem man lange Nadeln erkennen kann. Sie ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich.

p-Kresoldisulfonsaures Baryum,

$C_6H_2 . CH_3 . HO\langle^{SO_3}_{SO_3}\rangle Ba , 4H_2O$, krystallisirt aus Wasser in flachen weifsen Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und wird von Alkohol aus dieser Lösung als gelbliches Krystallpulver gefällt. Von den 4 Mol. Krystallwasser entweichen drei schon bei 160°, das vierte erst bei 180° unter Graufärbung des Rückstands.

0,2955 g lieferten bei 180° 0,0435 H_2O.

0,252 g wasserfrei lieferten 0,1455 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	15,1	14,7
Ba	34,0	33,9.

p-Kresoldisulfonsaures Kalium,

$C_6H_2 . CH_3 . HO . SO_3K . SO_3K , {}^1/_2 H_2O$ (?). — Gelbliche tafelförmige Krystalle, deren wässerige Lösung auf Zusatz von Weingeist eine braune zähe Masse abscheidet.

0,2505 g lieferten 0,0065 H_2O.

0,244 g wasserfrei lieferten 0,121 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	2,5	2,6
K	22,7	22,6.

p-Kresoldisulfonsaures Blei,

$C_6H_2 . CH_3 . HO\langle^{SO_3}_{SO_3}\rangle Pb , 3H_2O$, ist in Wasser sehr leicht

löslich und wird durch starken Alkohol als weifser voluminöser krystallinischer Niederschlag gefällt. Beim Trocknen färbt es sich gelbbraun.

0,439 g lieferten bei 130° 0,044 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	10,2	10,0.

Dinitro-p-kresol, $C_6H_2 . CH_3 . OH . NO_2 . NO_2$.

Beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Amidodisulfonsäure, in welche salpetrige Säure eingeleitet worden ist, wird Stickgas in reichlicher Menge entwickelt und es setzen sich gelbe Nadeln und ölige Tropfen ab. Diese besitzen die Zusammensetzung des Dinitrokresols. Es ist also beim Abdampfen Schwefelsäure ausgetreten und zugleich hat die immer in der Lösung vorhandene Salpetersäure nitrirend gewirkt.

Das Dinitrokresol löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in langen citronengelben Nadeln, in Wasser ist es ziemlich schwer löslich; diese Lösungen besitzen eine intensiv gelbe Farbe und werden auf Zusatz von Alkalien dunkel orangeroth. Der Schmelzpunkt liegt bei 82,5°.

Dinitro-p-kresol-Baryum, $(C_6H_2 . CH_3 . NO_2 . NO_2 . O)_2Ba$. — Feine gelbe Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind und eine orangerothe Lösung geben. Auf dem Platinblech verpuffen sie heftig. Sie enthalten kein Krystallwasser.

0,239 g lieferten 0,104 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	25,8	25,6.

Das *Kaliumsalz* krystallisirt in carmoisinrothen langen Nadeln ohne Krystallwasser, die sich ziemlich leicht in Wasser auflösen.

Das *Ammoniumsalz* bildet ebenfalls lange rothe Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen.

Das *Silbersalz* ist ein rother, voluminöser, in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag. Aus heifser wässeriger Lösung setzt er sich in langen, carmoisinrothen, am Licht langsam sich bräunenden Nadeln ab.

p-Bromtoluol-disulfonsäure, $C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_3H . SO_3H$. — Das Kaliumsalz der Diazosäure wurde mit Bromwasserstoffsäure zersetzt, die Flüssigkeit zur Trockene gebracht und der Rückstand auf 120° erhitzt, dann wieder gelöst und mit Kaliumcarbonat neutralisirt. Da dieses Kaliumsalz durch Krystallisation nicht zu reinigen war, wurde es in das Chlorür verwandelt und dieses durch 6 bis 8stündiges Erhitzen mit Wasser auf 130° zersetzt. Beim Verdunsten der Lösung blieb die Säure als bräunlich gefärbte Krystallmasse.

p-Bromtoluoldisulfonsaures Baryum,

$C_6H_2 . CH_3 . Br . \langle \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} \rangle Ba , 6 H_2O$. — Weifse seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, leicht löslich in Wasser.

0,1835 g lieferten bei 160° 0,034 H_2O.

0,1495 g wasserfrei lieferten 0,0438 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	18,8	18,5
Ba	29,4	29,3.

p-Bromtoluoldisulfonsaures Kalium,

$C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_3K . SO_3K , H_2O$. — Weifse seideglänzende, verfilzte Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.

0,2515 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 160° 0,0108 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	4,2	4,3.

p-Bromtoluoldisulfonchlorür, $C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2Cl . SO_2Cl$. — Es ist in Aether leicht, in Petroleumäther schwer löslich und krystallisirt aus diesem in derben Prismen, die bei 129° erweichen und bei 133° vollkommen geschmolzen sind. Von Wasser wird es bei 130° langsam in Salzsäure und die Disulfonsäure zerlegt, über 130° spaltet sich Schwefelsäure ab.

p-Bromtoluoldisulfonamid, $C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2NH_2 . SO_2NH_2$. — Aus heifsem Wasser krystallisirt es in langen farblosen Prismen, die sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser und in Alkohol etwas leichter als in Wasser löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt über 240°.

p-Jodtoluoldisulfonsäure, $C_6H_2 . CH_3 . J . SO_3H . SO_3H$. — Die Darstellung aus dem Kaliumsalz der Diazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure geschah genau so, wie es bei der Bromtoluoldisulfonsäure beschrieben worden ist. — Aus sehr concentrirter Lösung setzt sich die Säure in weifsen, langen, feinen Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

p-Jodtoluoldisulfonsaures Baryum,

$C_6H_2 . CH_3 . J . \langle \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} \rangle Ba , 6\,H_2O$. — Zu Büscheln vereinigte weifse Prismen, leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

0,346 g lieferten bei 160° 0,0598 H_2O.

0,2864 g wasserfrei lieferten 0,1297 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	17,4	17,3
Ba	26,7	26,6.

p-Jodtoluoldisulfonsaures Kalium,

$C_6H_2 . CH_3 . J . SO_3K . SO_3K , 2\,H_2O$. — Kleine derbe weifse Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

0,3945 g lieferten bei 140° 0,028 H_2O.

0,3665 g wasserfrei lieferten 0,1385 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	7,3	7,1
K	17,2	17,0.

p-Jodtoluoldisulfonchlorür, $C_6H_2 . CH_3 . J . SO_2Cl . SO_2Cl$. — Lange weifse, scheinbar quadratische Prismen, die sich sehr schwer in Aether lösen. Sie schmelzen bei 143°, läfst man sie dann erstarren und erhitzt wieder, so schmelzen sie schon bei 126°.

0,388 g lieferten 0,4203 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	15,4	14,9.

p-Jodtoluoldisulfonamid, $C_6H_2 . CH_3 . J . SO_2NH_2 . SO_2NH_2$. — Aus heifsem Wasser krystallisirt es in feinen weifsen Nadeln, die sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich sind und bei 130 bis 132° schmelzen.

Zur Ermittelung der Structur der p-Amidotoluoldisulfonsäure mufste die Amidogruppe eliminirt werden, um zu einer Toluoldisulfonsäure zu gelangen, welche vielleicht mit einer schon bekannten identificirt werden konnte. Die gebräuchliche Methode, Erhitzen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol, liefs sich hier nicht anwenden, weil die Diazoverbindung und ihre Salze durch Alkohol auch bei einem Ueberdruck von 600 mm Quecksilber nicht zersetzt wurden. Ich hoffte in der Jodtoluoldisulfonsäure durch Erwärmen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure das Jod durch Wasserstoff substituiren zu können, aber schon bei 105° trat tiefer gehende Zersetzung ein, die sich durch Absatz von grofsen Mengen Schwefel im Retortenhalse zu erkennen gab. Dagegen führte die Behandlung der Jodtoluoldisulfonsäure mit Natriumamalgam zum Ziele.

Toluoldisulfonsäure, $C_6H_3 . CH_3 . SO_3H . SO_3H$.

Das Kaliumsalz der Jodtoluoldisulfonsäure wurde in wässeriger Lösung bei gelindem Erwärmen so lange mit Natriumamalgam versetzt, bis sich Wasserstoff reichlich entwickelte und eine Probe auf Zusatz einer Säure Schwefeldioxyd durch den Geruch zu erkennen gab. Es wurde dann nach der Neutralisation mit Schwefelsäure die Lösung zur Trockene gebracht, mit Phosphorchlorid erhitzt und das gereinigte Chlorür mit Wasser bei 130° behandelt. Schon nach $1^1/_2$ Stunden war die Zersetzung beendigt, ohne dafs freie Schwefelsäure aufgetreten war. Aus der concentrirten Lösung schied sich

die Toluoldisulfonsäure in gelblichen feinen Nadeln ab, die sich in Wasser und Weingeist sehr leicht lösten.

Toluoldisulfonsaures Baryum,

$C_6H_3 . CH_3 . \langle \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} \rangle Ba$, $3^1/_2 H_2O$. — Aus Wasser krystallisirt es in dicken farblosen Prismen, auf Zusatz von Weingeist zur wässerigen Lösung scheidet es sich in weifsen seideglänzenden Blättchen mit demselben Krystallwassergehalt ab.

0,1745 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,0248 H_2O.
0,4347 g „ „ „ 160° 0,0602 „
0,1497 g wasserfrei „ 0,089 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
Krystallwasser	14,0	14,2	13,8
Ba	35,4	35,0	—

Toluoldisulfonsaures Kalium, $C_6H_3 . CH_3 . SO_3K . SO_3K , H_2O$. — Aus Wasser, in welchem es leicht löslich ist, krystallisirt das Salz in undeutlichen Warzen, von Weingeist wird es aus wässeriger Lösung als undeutlich krystallinische Masse gefällt.

0,2405 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,0115 H_2O.
0,481 g „ „ „ 140° 0,025 „
0,229 g wasserfrei „ 0,121 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden	
Krystallwasser	5,2	4,8	5,2
K	23,8	23,7	—

Toluoldisulfonchlorür, $C_6H_3 . CH_3 . SO_2Cl . SO_2Cl$. — In Aether ist es ziemlich leicht, in Petroleumäther viel weniger löslich. Aus beiden Lösungsmitteln krystallisirt es in farblosen, wohl ausgebildeten, soliden Prismen, die bei 94° schmelzen.

0,4405 g lieferten 0,4415 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	24,6	24,8.

Toluoldisulfonamid, $C_6H_2 . CH_3 . SO_2NH_2 . SO_2NH_2$. — Es krystallisirt aus heifsem Wasser in kurzen weifsen Prismen, löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, Alkohol

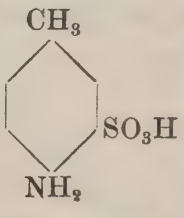
und Ammoniak. Die Krystalle erweichen schon bei 210° und sind bei 216° geschmolzen.

0,1965 g lieferten 0,361 $BaSO_4$.

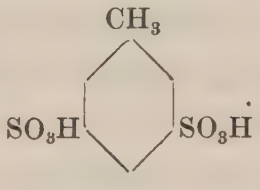
	Berechnet	Gefunden
S	25,6	25,2.

Diese Toluoldisulfonsäure ist schon von Hakansson*) durch Erhitzen der Toluolmonosulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° dargestellt worden, den Schmelzpunkt des Chlorürs und Amids fand er ebenso wie ich, nur für das Baryumsalz giebt er 1 Mol. Krystallwasser an, während mein Salz 3,5 Mol. enthielt. Denselben Krystallwassergehalt für das Baryumsalz einer durch Erhitzen des Toluols mit Schwefelsäure und wasserfreier Phosphorsäure dargestellten Toluoldisulfonsäure fand auch Senhofer**), ob aber seine Säure identisch mit der von mir beschriebenen ist, läfst sich nicht entscheiden, da er weder das Chlorür noch Amid untersucht hat.

Da ich von der *p-Amidotoluol-m-sulfonsäure :*



ausging, so bleiben für die zweite Sulfogruppe noch die drei Stellen 2, 5 und 6 zur Verfügung. Die nach Wegnahme der Amidogruppe bleibende Toluoldisulfonsäure könnte also die folgende Structur besitzen :

1) 

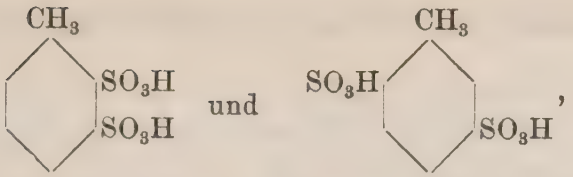
Diese Säure ist von Hasse dargestellt und weicht wesentlich von meiner ab (Schmelzp. des Chlorürs 132°).

2) Mithin bleiben nur die beiden Fälle übrig :

---

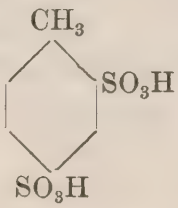
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 1084.

) Diese Annalen **164, 127.



zwischen welchen nach den vorliegenden Untersuchungen noch keine Entscheidung zu treffen ist.

Hakansson erhielt beim Erhitzen der Toluolmonosulfonsäure, welche ein Gemenge der Ortho- und Parasulfonsäure war, mit rauchender Schwefelsäure in vorwiegender Menge eine Disulfonsäure, deren Chlorür bei 51 bis 52° und deren Amid bei 186° schmolz und deren Constitution von Clässon und Berg*) mit Sicherheit als Ortho-Para-disulfonsäure :



erkannt wurde. In geringerer Menge gewann Hakansson die Disulfonsäure, welche mit meiner identisch ist und die deshalb nur aus der o-Toluolmonosulfonsäure entstanden sein kann; in ihr mufs die zweite Sulfogruppe in der Metastellung zum Methyl stehen, wie es die beiden Schemata unter 2 ausdrücken.

Hydrazinverbindung aus der Amidotoluoldisulfonsäure.

Das diazotoluoldisulfonsaure Kalium, welches oben beschrieben worden ist, wurde in kleinen Portionen in mäfsig verdünnte saure Zinnchlorürlösung unter Abkühlung eingetragen, wobei es sich unter schwachem Aufschäumen auflöste. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat zur Trockene gebracht und der Rückstand nach dem Auflösen in wenig Wasser

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1170.

mit Baryumacetat und Weingeist vermischt. Es entstand ein Niederschlag von

saurem hydrazintoluoldisulfonsaurem Baryum,

$(C_6H_2 . CH_3 . N_2H_3 . SO_3H . SO_3)_2Ba , 2^1/_2 H_2O$. — Aus Wasser krystallisirt das Salz in schwach gelblichen, aus harten Tafeln zusammengesetzten Drusen, die sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen. — Mit Eisenchlorid erwärmt entwickeln sie Stickgas, aus Fehling'scher Lösung scheiden sie in der Wärme Kupferoxydul ab, aus Quecksilberoxyd und ammoniakalischer Silberlösung reduciren sie sogleich die Metalle.

0,4767 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,297 H_2O.

0,3363 g wasserfrei „ 0,110 $BaSO_4$.

0,4413 g „ „ 27,9 cbcm N bei 760 mm Druck und 0° beim Erwärmen mit Eisenchlorid.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	6,0	6,2
Ba	19,6	19,2
N	8,0	7,9.

Das *neutrale Baryumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in weifsen Warzen.

Die *Hydrazintoluoldisulfonsäure* krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in warzigen Formen, die aus feinen Nadeln zusammengesetzt sind, löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, entwickelt mit Eisenchlorid Stickgas und verbrennt auf dem Platinblech unter Aufblähen.

Die *Diazoverbindung* der p-Amidotoluol-m-sulfonsäure auf gleiche Weise mit Zinnchlorür behandelt, erstarrt zu einer weifsen Krystallmasse, die aus heifsem Wasser in feinen fleischfarbenen Prismen anschiefst.

Das *Baryumsalz* krystallisirt in gelben, ziemlich leicht löslichen Warzen, das *Kaliumsalz* erst aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung in farblosen Tafeln. — Die Säure und ihre Salze entwickeln schon in der Kälte mit Eisenchlorid lebhaft Stickgas.

II. Disulfonsäure aus p-Amidotoluol-o-sulfonsäure.

Durch Reduction der p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure mit Schwefelammonium wurde die Amidosäure dargestellt und nach dem Trocknen und Pulvern mit etwas mehr als 1 Mol. SO_3HCl im Oelbad erwärmt. Die Reaction trat erst bei 150° mit Lebhaftigkeit ein. Nach Beendigung derselben wurde der Retorteninhalt in Wasser gelöst, zur Entfernung noch anhängender Salzsäure zur Trockene gebracht, wieder gelöst und in das Baryumsalz verwandelt und aus den Krystallen dieses Salzes die Disulfonsäure abgeschieden.

Ein anderer Theil der Monosulfonsäure wurde mit rauchender Schwefelsäure auf 180° erhitzt und die gebildete Disulfonsäure auf bekannte Weise gereinigt. Sie stimmte in allen Eigenschaften mit der mittelst Schwefelsäurechlorhydrin gewonnenen überein.

p-Amidotoluoldisulfonsäure,

$C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . SO_3H . SO_3H , 2^1/_2 H_2O.$

Lange seideglänzende, faserig vereinigte Nadeln, sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Weingeist löslich.

0,440 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 130° 0,062 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	14,4	14,1.

p-Amidotoluoldisulfonsaures Baryum.

Neutrales : $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 \langle \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} \rangle Ba , H_2O.$ — Weifse Tafeln, die sich in Wasser schwer lösen, aus der in Siedhitze gesättigten Lösung aber erst nach der Concentration wieder abscheiden.

0,311 g lufttrocken lieferten bei 180° 0,015 H_2O.

0,461 g „ „ „ 180° 0,023 „ *).

*) Die Säure des zu dieser Analyse dienenden Salzes war mit rauchender Schwefelsäure dargestellt.

0,296 g wasserfrei lieferten 0,170 $BaSO_4$.
0.438 g „ „ 0,251 „ *).

	Berechnet	Gefunden	
Krystallwasser	4,3	4,8	4,9
Ba	34,1	33,8	33,8.

Saures : $(C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . SO_3H . SO_3)_2Ba$, $1^1/_2 H_2O$ und $^1/_2 H_2O$. — Beim langsamen Verdunsten seiner Lösung scheidet es sich in weifsen, seideglänzenden, weich anzufühlenden Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$, beim raschen Abdampfen in Warzen mit nur $^1/_2 H_2O$ ab.

0,3555 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,0125 H_2O.
0,379 g „ „ „ 160° 0,006 „
0,340 g wasserfrei „ 0,117 $BaSO_4$.
0,373 g „ „ 0,130 „

	Berechnet	Gefunden	
$1^1/_2$ Mol. Krystallwasser	3,8	3,5	—
$^1/_2$ „ „	1,3	1,5	—
Ba	20,5	20,1	20,5.

p-Amidotoluoldisulfonsaures Kalium, $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . SO_3K . SO_3K$, $2 H_2O$. — Aus verdünntem Weingeist in langen Nadeln krystallisirend, leicht in Wasser, nicht in starkem Alkohol löslich.

0,326 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,032 H_2O.
0,294 g wasserfrei „ 0,1485 K_2SO_4.
0,697 g „ „ 0,947 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	9,5	9,8
K	22,8	22,7
S	18,6	18,6.

p-Amidotoluoldisulfonsaures Blei, $C_6H_2 . CH_3 . NH_2 . \langle {SO_3 \atop SO_3} \rangle Pb$, $1^1/_2 H_2O$. — Hinsichtlich der Löslichkeit verhält es sich wie das neutrale Baryumsalz. Beim

*) Die Säure des zu dieser Analyse dienenden Salzes war mit rauchender Schwefelsäure dargestellt.

Eindampfen seiner Lösung setzt es sich am Boden und an den Wänden des Gefäfses in Platten ab, die unter dem Mikroskop sich als Zusammenlagerungen langer Nadeln erkennen lassen; Alkohol fällt es aus der wässerigen Lösung als schweres krystallinisches Pulver mit $1^1/_2\,H_2O$.

0,599 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0295 H_2O.

0,541 g „ „ 0,348 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	5,4	5,0
Pb	43,8	43,9.

Diese Disulfonsäure zerlegt sich beim Erhitzen wie die oben beschriebene und liefert Schwefelsäure und p-Amidotoluol-o-sulfonsäure, nur findet zwischen den beiden Disulfonsäuren der Unterschied statt, dafs die vorliegende erst bei 290°, jene aber schon bei 200 bis 205° die Zersetzung erleidet. Wegen der bei 290° eintretenden Schwarzfärbung wurde der Versuch nicht quantitativ ausgeführt, sondern nur in der erhitzten Masse die freie Schwefelsäure nachgewiesen und aus derselben die p-Amidotoluol-o-sulfonsäure rein dargestellt, die nach der Entfärbung mit Thierkohle in den charakteristischen Rhomboëdern krystallisirte.

Ueber die o-Amido-m-xylolsulfonsäure;

von Dr. *J. Sartig.*

(Eingelaufen den 31. Juli 1885.)

Diese Säure ist schon von Jacobsen*) aus dem Xylidin des Handels durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 193.

und aus einer von Harmsen*) beschriebenen Nitro-m-xylolsulfonsäure durch Reduction mit Schwefelammonium dargestellt. Auch Deumelandt**) scheint dieselbe Säure unter Händen gehabt zu haben.

Das von mir angewandte Xylidin, aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen, wurde zwei bis drei Stunden mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, dann die Masse mit kaltem Wasser zum dünnen Brei angerührt, die abgeschiedene Xylidinsulfonsäure abgepreſst und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die von der Xylidinsulfonsäure abgepreſste Flüssigkeit lieferte nach der Neutralisation mit Kalk noch geringe Mengen dieser Säure, aufserdem aber auch p-Amidotoluol-m-sulfonsäure, die aus heifsem Wasser in gelben Nadeln, beim Abscheiden aus ihren Salzen fast farblos gewonnen wurde.

Diese *Toluidinsulfonsäure*, welche auf eine Verunreinigung des Xylidins mit Paratoluidin hinweist, wurde analysirt.

1,3165 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,0555 H_2O.

0,3655 g wasserfrei „ 0,4702 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
$^1/_2$ Mol. Krystallwasser	4,6	4,2
S	17,1	16,7.

Die *Xylidinsulfonsäure* besafs die von Jacobsen angegebenen Eigenschaften, nur für das Baryumsalz fand ich einen anderen Krystallwassergehalt.

100 g Lösung der Säure enthielten nach 24 Stunden bei 15° 0,2942 Säure.

Nach Jacobsen enthalten 100 g Lösung bei 0° 0,276 Säure.

Xylidinsulfonsaures Baryum,

$[C_6H_2(CH_3)_2NH_2 . SO_3]_2Ba , 2H_2O$. — Zu Warzen vereinigte feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,911 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,057 H_2O.

0,5397 g wasserfrei „ 0,233 $BaSO_4$.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1558.

**) Zeitschr. f. Chem. 1866, 22.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	6,28	6,25
Ba	25,5	25,4.

Jacobsen fand in dem Baryumsalz nur 1 Mol. Krystallwasser.

Die *Diazoverbindung,* $C_6H_2(CH_3)_2\langle\begin{matrix}SO_3\\N\end{matrix}\rangle\!\!/\!\!/N$, läfst sich leicht aus dem Natriumsalz der Xylidinsulfonsäure mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure erhalten, ihre Abscheidung ist nach einigen Minuten beendigt. — Sie krystallisirt in fleischfarbenen, mikroskopischen rhombischen Blättchen, verpufft nicht beim Daraufschlagen mit dem Hammer, jedoch beim Erhitzen auf dem Platinblech. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht unter Stickstoffentwickelung eine dunkelrothe Lösung, die nach beendigter Zersetzung nur noch schwach gelb gefärbt ist. In Alkohol löst und zersetzt sie sich nicht beim Kochen unter gewöhnlichem Luftdruck.

0,588 g mit Wasser gekocht lieferten 66 cbcm N bei 780 mm Druck und 16°.

	Berechnet	Gefunden
N	13,2	13,0.

Bromxylolsulfonsäure, $C_6H_2\overset{1}{.}CH_3\overset{3}{.}CH_3\overset{6}{.}Br\overset{4}{.}SO_3H$.

Nach Zersetzung der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure bleibt beim Eindampfen ein syrupförmiger Rückstand, aus dem sich beim Stehen feine Nadeln abscheiden.

Bromxylolsulfonsaures Baryum, $(C_8H_8.Br.SO_3)_2Ba, H_2O$, krystallisirt in Blättchen oder Schuppen, die ziemlich leicht in heifsem, etwas schwieriger in kaltem Wasser und sehr schwer in Alkohol löslich sind.

1,0225 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,031 H_2O.

0,360 g wasserfrei „ 0,1245 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	2,6	3,0
Ba	20,6	20,3.

Das *Kaliumsalz* krystallisirt in farblosen dünnen Prismen, die leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich sind.

Das *Chlorür* krystallisirt namentlich aus Petroleumäther in schönen, wasserhellen, grofsen Prismen. Schmelzpunkt 61°.

Das *Amid* bildet farblose rhombische Prismen. Schmelzpunkt 194°.

Diese Bromxylolsulfonsäure ist identisch mit der von Wedding *) beschriebenen, welcher sie bei Bromirung der Xylolsulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{S}O_3H$, sowie durch Lösen des Bromxylols, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{B}r$, in rauchender Schwefelsäure erhielt.

Xylenolsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{O}H . \overset{4}{S}O_3H$.

Die Lösung der Diazoverbindung in Wasser hinterläfst beim Eindampfen einen nicht krystallisirenden Syrup. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure dagegen krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in feinen, meist concentrisch gruppirten Nadeln, die sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol sind und — sowie auch die Salze der Säure — mit Eisenchlorid eine blauviolette, auf Zusatz von Weingeist schwach grüne Färbung geben.

Xylenolsulfonsaures Baryum, $(C_8H_8 . OH . SO_3)_2Ba , H_2O$. — Farblose feine Nadeln, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

0,8555 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0295 H_2O.

0,300 g wasserfrei „ 0,1285 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	3,2	3,4
Ba	25,4	25,2.

Xylenolsulfonsaures Kalium, $C_8H_8 . OH . SO_3K$. — Es krystallisirt gut in gelben rhombischen Tafeln, die sehr leicht

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1062.

in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löslich sind. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0,4815 g lieferten 0,178 K_2SO_4.

0,334 g „ 0,325 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
K	16,3	16,6
S	13,3	13,2.

Xylenolsulfonsaures Blei, $(C_8H_8 . OH . SO_3)_2Pb , 2 H_2O$. — Hellgelbe, concentrisch gruppirte feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,985 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0545 H_2O.

0,743 g wasserfrei „ 0,368 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	5,6	5,5
Pb	34,0	33,8.

Diese Xylenolsulfonsäure ist nicht identisch mit einer der von Jacobsen*) dargestellten Säuren.

Oxäthylxylolsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{O}C_2H_5 . \overset{4}{S}O_3H$. — Die Diazoverbindung zersetzt sich beim Erhitzen mit absolutem Alkohol unter einem Ueberdruck von 360 mm Quecksilber, aber nicht unter Bildung von Xylolsulfonsäure, sondern von Oxäthylsulfonsäure. Die Zersetzung ist schnell beendigt und nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt ein rother, nicht krystallisirender Syrup, den man mit Baryumcarbonat in das Baryumsalz überführt, aus welchem dann mit Schwefelsäure die Oxäthylxylolsulfonsäure in Freiheit gesetzt wird. — Aus der stark eingeengten Lösung krystallisirt sie in farblosen, mikroskopischen rhombischen Tafeln, die auch in Alkohol leicht löslich sind.

Oxäthylxylolsulfonsaures Baryum,
$(C_8H_8 . OC_2H_5 . SO_3)_2Ba , 3 H_2O$. — Undeutlich ausgebildete,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 24.

weifse mikroskopische Blättchen, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich.

0,6585 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0545 H_2O.

0,3135 g wasserfrei „ 0,462 CO_2 und 0,1325 H_2O.

0,3135 g „ „ 0,1215 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	8,3	8,3
C	40,3	40,2
H	4,4	4,7
Ba	23,0	22,8.

Das *Kaliumsalz* krystallisirt in länglichen Blättchen, die sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löslich sind.

Nitroxylidinsulfonsäure, $C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{6}{N}H_2.NO_2.\overset{4}{S}O_3H$.

In die mit Eis gekühlte Lösung der Xylidinsulfonsäure in dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure wird allmählich eine Mischung von 1 Mol. concentrirtester Salpetersäure mit dem vierfachen Gewicht Schwefelsäure gegossen. Die schwach braun gefärbte Lösung wird mit Eiswasser verdünnt und die abgeschiedene Nitramidosäure durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt.

Sie krystallisirt in farblosen, feinen, sehr voluminösen Nadeln, ist in kaltem Wasser kaum und auch in heifsem Wasser sehr schwer mit gelber Farbe auflöslich; in Alkohol ist sie ganz unlöslich. Beim Erhitzen mit Wasser und mit concentrirter Salzsäure auf 225° verändert sie sich nicht. Die Säure enthält kein Krystallwasser.

100 g Lösung enthielten nach 24 Stunden bei 8° 0,0818 Säure.

0,238 g lieferten 0,228 $BaSO_4$.

0,1862 g „ 18,5 cbcm N bei 754 mm Druck und 16°.

	Berechnet	Gefunden
S	13,0	13,4
N	11,4	11,5.

Nitroxylidinsulfonsaures Baryum,

$(C_8H_7.NH_2.NO_2.SO_3)_2Ba, 1\frac{1}{2}H_2O$. — Schwefelgelbe, rhom-

bische Tafeln, deren Winkel einem rechten sehr nahe kommen und die sehr leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich sind.

0,6255 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,024 H_2O.
0,301 g wasserfrei „ 0,1115 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	4,1	3,8
Ba	21,8	21,8.

Nitroxylidinsulfonsaures Kalium,

$C_8H_7 . NH_2 . NO_2 . SO_3K , 1^1/_2 H_2O$. — Grofse rhombische Tafeln, leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich.

0,418 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,036 H_2O.
0,2855 g wasserfrei „ 0,0865 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	8,7	8,6
K	13,7	13,6.

Nitroxylidinsulfonsaures Blei,

$(C_8H_7 . NH_2 . NO_2 . SO_3)_2Pb , H_2O$. — Gelbe seideglänzende Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

0,7307 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0252 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	2,5	2,1.

Die *Diazoverbindung* scheidet sich auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zu einer Mischung des Natriumsalzes mit Kaliumnitrit weifs und amorph ab. Leitet man aber salpetrige Säure zu in Wasser suspendirter Nitroxylidinsulfonsäure, so bildet sie sich langsam in krystallisirtem Zustande. — Sie besteht aus farblosen quadratischen Tafeln, explodirt beim Erhitzen auf dem Platinblech, aber nicht durch den Schlag, ist schwer löslich in kaltem Wasser und zersetzt sich langsam beim Kochen mit demselben.

Sowohl die amorphe, als auch die krystallisirte Diazoverbindung entwickeln beim Erhitzen mit Wasser nicht 2, sondern nur $1^1/_2$ At. Stickstoff.

0,306 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 21 cbcm N bei 757 mm Druck und 12°.

0,336 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 23 cbcm N bei 756 mm Druck und 14°.

	Berechnet	Gefunden	
2 At. N	10,9	8,1	8,0.

0,3135 g lieferten nach Dumas 44 cbcm N bei 758 mm Druck und 14°.

0,258 g lieferten nach Dumas 36 cbcm N bei 759 mm Druck und 15°.

	Berechnet	Gefunden	
3 At. N	16,3	16,5	16,4.

Ob diese Diazoverbindung beim Erwärmen mit Eisenchlorid 2 At. N entwickelt, wie Foth es bei einer sich ganz ähnlich verhaltenden Diazoverbindung beobachtete, ist leider nicht versucht worden.

Nitroxylenolsulfonsäure, $C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{6}{O}H.NO_2.\overset{4}{S}O_3H$.

Die Diazoverbindung löst sich in kochendem Wasser mit blutrother Färbung, die nach beendigter Stickgasentwickeluug in Braungelb verwandelt ist. Nach dem Eindampfen bleibt ein mit gelben Nadeln durchsetzter Syrup; aus dem mit Schwefelwasserstoff zerlegten Bleisalz lassen sich diese Nadeln im reinen Zustand erhalten, sind jedoch so leicht löslich in Wasser und Weingeist, dafs sie nicht in zur Analyse tauglicher Form herzustellen waren.

Nitroxylenolsulfonsaures Baryum,

$(C_8H_7.OH.NO_2.SO_3)_2Ba$, $3H_2O$. — Braungelbe, durch Thierkohle nicht zu entfärbende mikroskopische Nadeln, leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löslich.

0,431 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0335 H_2O.

0,3985 g wasserfrei „ 0,1465 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	7,9	7,8
Ba	21,8	21,6.

Nitroxylenolsulfonsaures Blei,

$(C_8H_7 . OH . NO_2 . SO_3)_2Pb , 3 H_2O$. — Gelbbraune Blättchen, auf Zusatz von Alkohol zur concentrirten wässerigen Lösung niederfallend.

0,2955 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0205 H_2O.
0,292 g wasserfrei „ 0,1260 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	7,1	6,9
Pb	29,6	29,5.

Das *Kaliumsalz* ist in Wasser und Weingeist so leicht löslich, dafs es nicht in Krystallen zu erhalten war.

Bromnitroxylolsulfonsäure, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{Br} . NO_2 . \overset{4}{SO_3}H$.

Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure zersetzt sich die Diazoverbindung nur schwierig und beim Abdampfen bleibt ein zu feinen Nadeln erstarrender Syrup zurück. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure krystallisirt in farblosen rhombischen Blättchen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Bromnitroxylolsulfonsaures Baryum,

$(C_8H_7 . Br . NO_2 . SO_3)_2Ba , 3^1/_2 H_2O$. — Hellgelbe feine, zu Warzen vereinigte Nadeln, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol löslich.

0,5755 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,044 H_2O.
0,529 g wasserfrei „ 0,163 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	7,7	7,6
Ba	18,1	18,1.

Bromnitroxylolsulfonsaures Kalium,

$C_8H_7 . Br . NO_2 . SO_3K , H_2O$. — Gut ausgebildete gelbe Prismen, leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser und ziemlich leicht in Alkohol löslich.

0,4285 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,020 H_2O.
0,336 g wasserfrei „ 0,085 K_2SO_4.
0,4027 g „ „ 0,215 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	4,9	4,7
K	11,2	11,3
Br	23,0	22,7.

Oxäthylnitroxylolsulfonsäure,

$C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{O}C_2H_5 . NO_2 . \overset{4}{S}O_3H.$

Die Diazoverbindung zersetzt sich nicht mit absolutem Alkohol beim Erhitzen unter einem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber, auch nicht, wenn mit dem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt wird. Löst man aber in absolutem Alkohol Natrium und fügt auf ein Molecul des letzteren 1 Mol. der Diazoverbindung hinzu, so beginnt schon in der Kälte die Stickstoffentwickelung, die durch gelindes Erwärmen unterstützt wird und es bildet sich das Natriumsalz der Oxäthylsäure. Die dunkelbraune Lösung wird nach Zusatz von etwas Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Bleicarbonat behandelt und die vom Blei mit Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit zur Darstellung der Salze benutzt.

Oxäthylnitrosulfonsaures Baryum,

$(C_8H_7 . OC_2H_5 . NO_2 . SO_3)_2Ba , {}^1/_2 H_2O$ (?). — Farblose, concentrisch gruppirte Nadeln, leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich.

0,225 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0027 H_2O.
0,220 g wasserfrei „ 0,0745 $BaSO_4$.
0,4325 g „ „ 0,540 CO_2 und 0,152 H_2O.
0,2965 g „ „ 11 cbcm N bei 770 mm Druck und 18°.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	1,29	1,22
C	35,0	34,8
H	3,5	4,0
N	4,1	4,3
Ba	20,0	19,9.

Oxäthylnitroxylolsulfonsaures Kalium,
$C_8H_7 . OC_2H_5 . NO_2 . SO_3K , H_2O$. — Hellgelbe rhombische Blättchen, häufig sternförmig gruppirt. Sehr leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich.

0,2697 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0145 H_2O.
0,254 g wasserfrei „ 0,185 $BaSO_4$.
0,276 g „ „ 0,077 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	5,4	5,2
S	10,2	10,0
K	12,5	12,5.

Diamidoxylolsulfonsäure, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{N}H_2 . NH_2 . \overset{4}{S}O_3H$.

Die Nitroxylidinsulfonsäure wird nicht von Schwefelammonium reducirt, beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure bis eine klare Lösung entstanden ist, bildet sich jedoch die Diamidosäure. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Wasser verdünnte Lösung und Abfiltriren des Schwefelzinns lieferte das Filtrat beim Eindampfen in Wasser und Weingeist fast unlösliche sechsseitige Blättchen, die eine Verbindung der salzsauren Diamidosäure mit Zinnchlorür zu sein schienen. Sie wurden wieder in Salzsäure gelöst und das Zinn jetzt vollständig mit Schwefelwasserstoff gefällt. Beim Abdampfen des Filtrats bis zur Trockene bleibt die Diamidoxylolsulfonsäure zurück, die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt wird.

Rehfarbene kurze Prismen, schwer in kaltem, etwas mehr in heifsem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Eisenchlorid färbt auch die verdünnte Lösung schön weinroth. Die Diamidosäure geht mit Basen und Säuren Verbindungen ein. Sie enthält kein Krystallwasser.

0,2635 g lieferten 0,427 CO_2 und 0,142 H_2O.
0,330 g „ 36,6 cbcm N bei 770 mm Druck und 16°.
0,1852 g „ 0,1965 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	44,4	44,2
H	5,5	6,0
N	13,0	13,1
S	14,8	14,6.

Chlorwasserstoffsaure Diamidoxylolsulfonsäure, $C_8H_7 . SO_3H . (NH_2)_2 , HCl , H_2O$. — Die Lösung der Diamidosäure in Salzsäure setzt nach der Concentration beim Erkalten schöne farblose Prismen der Chlorwasserstoffverbindung ab. Sie dürfen nicht mit Wasser gewaschen, sondern nur zwischen Papier abgepreſst werden, weil sie beim Waschen mit Wasser Salzsäure verlieren. Diese entweicht auch beim Eindampfen der Lösung bis zur Trockene und wenn das durch Abpressen getrocknete Salz im Luftbad erhitzt wird. In heiſser verdünnter Salzsäure sind sie leicht, in kalter schwer, in Alkohol nicht auflöslich.

0,290 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,246 $BaSO_4$.
0,3082 g „ „ „ „ 0,1625 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
S	11,8	11,6
Cl	13,1	13,0.

Diamidoxylolsulfonsaures Baryum, $[C_8H_7 . (NH_2)_2 . SO_3]_2Ba , 3^1/_2 H_2O$. — Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird es durch absoluten Alkohol in fleischfarbenen, stark glänzenden, mikroskopischen rhombischen Tafeln gefällt, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

0,2362 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0232 H_2O.
0,2255 g wasserfrei „ 0,092 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	10,0	9,8
Ba	24,2	24,0.

Diamidoxylolsulfonsaures Kalium, $C_8H_7(NH_2)_2 . SO_3K , H_2O$. — Die sehr concentrirte Lösung wird mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt; bei längerem Stehen

scheidet sich aus der Flüssigkeit das Kaliumsalz in farblosen feinen Prismen ab.

0,534 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,036 H_2O.

0,497 g wasserfrei „ 0,172 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	6,6	6,7
K	15,4	15,5.

Diamidoxylolsulfonsaures Blei, $[C_8H_7(NH_2)_2SO_3]_2Pb$. — Braune Prismen, ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Sie enthalten kein Krystallwasser.

Die vorliegenden Versuche reichen nicht hin, die Stellung der Nitrogruppe in der Nitroxylidinsulfonsäure zu bestimmen.

Mittheilung aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Zur volumetrischen Bestimmung der Erdalkalien und der gebundenen Schwefelsäure;

von *O. Knöfler.*

(Eingelaufen den 8. August 1885.)

Die quantitative Bestimmung der Erdalkalimetalle auf gewichtsanalytischem Wege durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak und Wägen der Carbonate ist eine ziemlich umständliche Operation, die oft noch dadurch besonders erschwert wird, dafs sich der Niederschlag schwer vollständig auf das Filter bringen läfst, indem er sich fest an die Wandungen des Glases ansetzt und nur durch Lösen mit Säure und nochmaliges Fällen entfernt werden kann; das Auswaschen des dadurch entstehenden Ammoniumsalzes hat

auch seine Schwierigkeiten und man ist deshalb schon länger bemüht gewesen, die gewichtsanalytische durch eine mafsanalytische Bestimmungsmethode zu ersetzen.

K. Mohr *) schlug vor, wie gewöhnlich mit kohlensaurem Ammoniak zu fällen und den ausgewaschenen Niederschlag mit Säure zu titriren. Diese Methode bietet den Vortheil, dafs sie das Trocknen und Wägen überflüssig macht, sie umgeht aber nicht die sorgfältige Filtration. Dieselbe Methode verwendet Mohr zur volumetrischen Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure : er fällt mit einer überschüssigen Menge Chlorbaryumlösung, giebt, ohne den gebildeten schwefelsauren Baryt abzufiltriren, Ammoniak und Ammoniumcarbonat zu, filtrirt den Gesammtniederschlag von Baryumsulfat und Carbonat ab und titrirt das letztere mit Säure. Aus der Differenz des angewandten Baryums und des als Carbonat gefundenen ergiebt sich das an Schwefelsäure gebundene und daraus die Menge der Schwefelsäure.

Um die Filtration zu erleichtern, empfahl Clemm **) für die volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure titrirte Chlorbaryumlösung und dann eine der letzteren genau entsprechende Menge titrirter Natriumcarbonatlösung zuzugeben und einen aliquoten Theil der durch ein trockenes Filter filtrirten Flüssigkeit mit Säure zurückzutitriren. Hierbei braucht man also den Niederschlag nicht sorgfältig auf's Filter zu bringen, da nur das Filtrat verwendet wird, immerhin verliert aber das Verfahren an Einfachheit, da das Fällen heifs geschehen und dann das Ganze vor dem Auffüllen zur Marke auf Normaltemperatur gebracht werden mufs, auch giebt das Volumen des Niederschlags eine Fehlerquelle. Vielleicht setzt

---

*) Mohr, Lehrb. der Titrirmethode S. 115 bis 119, 129.

) Zeitschr. f. analyt. Chem. **9, 122.

sich auch ein Theil des gefällten Baryumsulfats mit dem Ueberschufs an Natriumcarbonat rückwärts um.

Ein anderes Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure rührt von Wildenstein*) her; dieser titrirt nach Zusatz der Chlorbaryumlösung den Ueberschufs der letzteren mit Chromatlösung. Diese Methode hat besonders den Vorzug, dafs in (essig)saurer Lösung, also auch bei Gegenwart anderer Metalle gefällt werden kann, doch ist das Titriren mit Kaliumchromat, das Erkennen der Gelbfärbung der Flüssigkeit über dem gelben Niederschlag, nicht so einfach und erfordert viel Uebung; auch die Einführung einer neuen Titerflüssigkeit (chroms. Kali), die sonst wenig verwendet wird, steht einer allgemeinen Anwendung der Methode entgegen. Fleischer**) verbesserte dieselbe, indem er ein Verfahren zur schärferen Erkennung der Endreaction angab, jedoch nur auf Kosten der Einfachheit der Methode.

Balling***) versuchte die Erdalkalien direct mit kohlensaurem Natron zu titriren, jedoch ohne Erfolg.

Von den angeführten Methoden scheint sich keine in der Praxis bewährt zu haben und so kommt es, dafs in den analytischen Laboratorien fast nur die Gewichtsmethode verwendet wird.

In einer Stellung, in welcher ich zur Controle eines grofsen Fabrikbetriebs zahlreiche Kalk- und Strontiumbestimmungen auszuführen hatte, fühlte ich den Mangel einer brauchbaren titrimetrischen Bestimmungsmethode für Erdalkalien in empfindlicher Weise und wurde dadurch zu Versuchen in dieser Richtung veranlafst.

Mannigfache Versuche mit Seifenlösung von verschiedener

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. **1**, 323.

) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **5, 318.

***) Chemiker Zeitung 1881, 395.

Beschaffenheit und Concentration und unter verschiedenen Verhältnissen, ergaben nicht den gewünschten Erfolg, dagegen fand ich, dafs sich Natriumcarbonat sehr vortheilhaft für diesen Zweck verwenden läfst, wenn man dasselbe zu der siedend heifsen neutralen Lösung der Erdalkalien zusetzt, ohne einen gröfseren Ueberschufs zu verwenden, also bis zur schwach alkalischen Reaction. Dadurch wird die Filtration sehr vereinfacht, indem man nicht lange auszuwaschen hat.

Dieselbe Methode ist schon in Mohr's Lehrbuch der Mafsanalyse angegeben*), allerdings zur Bestimmung der an das Erdalkali gebundenen Säure, es ist aber auch angedeutet, dafs man so ebenfalls die Basis bestimmen kann; trotzdem ist die Methode nicht verbreitet und das Natriumcarbonat vor Kurzem von Blair**) wieder zur Bestimmung des Kalkgehalts in essigsaurem Kalk als neu empfohlen worden.

Wenn schon das in Folgendem näher besprochene Verfahren zur Bestimmung der Erdalkalien mittelst Natriumcarbonat im Princip mit den eben erwähnten identisch ist, so dürfte es doch in Anbetracht der grofsen Anwendbarkeit der Methode nicht übrig erscheinen, wenn über die damit erzielten Resultate berichtet wird, umsomehr, als dieselben sehr befriedigende sind und das Verfahren durch Anwendung eines geringen Ueberschusses an Natriumcarbonat und zweier Indicatoren für Carbonat und Säure so vereinfacht ist, dafs es in Bezug auf schnelle Ausführbarkeit gewöhnlichen alkalimetrischen Bestimmungen sehr nahe kommt.

Abgesehen von der Einfachheit dürfte sich das Verfahren auch deshalb empfehlen, weil es keine anderen Titerflüssigkeiten als Natriumcarbonatlösung und Säure erfordert. Als Indicator

*) Mohr, Lehrb. der Titrirmethode S. 167 bis 169.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18, Referate 415.

dient ein Gemenge von Phenolphtaleïn und Methylorange, je 1 g in 250 cbcm Alkohol gelöst.

Das Verfahren, welches bei den folgenden Versuchen eingeschlagen wurde, ist folgendes :

I. Bestimmung der Erdalkalien.

Nachdem der zu untersuchenden Lösung Phenolphtaleïn-Methylorange zugegeben, wird dieselbe mit Salzsäure versetzt bis zur eben sauren Reaction (Rothfärbung des Methylorange) und zum Kochen erhitzt, bei Anwesenheit von Kohlensäure, bis diese ausgetrieben ist. Sodann läfst man $^2/_{10}$-Normal-Natriumcarbonatlösung zufliefsen; die anfangs eintretende alkalische Reaction verschwindet bei Baryum- und Strontiumsalzen sofort; etwas langsamer, doch auch nach wenigen Secunden bei Calciumsalzen. Sobald eine schwache Rosafärbung bleibt, giebt man noch 1 cbcm der Sodalösung zu, filtrirt die nun tiefroth gefärbte Flüssigkeit durch ein nasses Faltenfilter und wäscht einmal mit Wasser aus. Das Filtrat wird sofort mit $^2/_{10}$-Normalsäure zurücktitrirt auf Methylorangereaction. Die Filtration ist bei Anwendung eines guten Filters in 1 bis 2 Minuten beendet, einmaliges Auswaschen genügt, da ja nur circa 1 bis 2 cbcm $^2/_{10}$-Carbonatlösung Ueberschufs vorhanden sind. Die Endreaction mit Methylorange ist besonders bei einiger Uebung sehr scharf zu erkennen; Aufkochen ist nicht nöthig, da die Kohlensäure auf Methylorange nicht wirkt. Das Volum der angewandten Natriumcarbonatlösung, nach Abzug der gebrauchten cbcm Säure, entspricht der Menge des vorhanden gewesenen Erdalkalis.

Zur Bestätigung der Brauchbarkeit der Methode mögen folgende, mit reinen Calcium-, Baryum- und Strontiumlösungen angestellte Versuche dienen. Bemerkt sei noch, dafs sämmtliche Flüssigkeiten in genau ausgewogenen Büretten gemessen wurden, deren Uebereinstimmung mit den Mefskolben geprüft

war. Zur Herstellung der $^2/_{10}$-Normal-Natriumcarbonatlösung wurden 10,583 g chemisch reines wasserfreies kohlensaures Natrium zu 1000 cbcm gelöst, auf welche Lösung die $^2/_{10}$-Normal-Salzsäure eingestellt wurde.

A. *Baryt.*

Chemisch reines krystallisirtes Chlorbaryum, durch qualitative Prüfung frei von Strontium, Calcium, Magnesium und Alkalien befunden, ergab bei der Wasserbestimmung :

	Berechnet	Gefunden
Wasser	14,75	14,77.

a) 16,617 g desselben wurden zu 500 cbcm gelöst.

Je 25 cbcm der Lösung mit kohlensaurem Natron titrirt brauchten :

	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
1.	50,0	15,8	34,2
2.	38,5	4,5	34,0
3.	40,0	5,8	34,2
4.	36,0	1,9	34,1
5.	38,0	4,0	34,0
6.	38,0	3,9	34,1
		Mittel	34,1.

	Daraus berechnet	Angewandt
$BaCl_2 + 2H_2O$	0,8303 g	0,8309 g
Ba	0,4665 g	0,4668 g.

b) 1,662 g $BaCl_2 + 2H_2O$ zu 500 cbcm gelöst.

Je 25 cbcm brauchten :

	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
1.	6,0	2,6	3,4
2.	4,0	0,6	3,4
3.	6,0	2,6	3,4
4.	7,0	3,5	3,5
5.	5,0	1,6	3,4
6.	5,0	1,6	3,4
		Mittel	3,4.

	Daraus berechnet	Angewandt
$BaCl_2 + 2H_2O$	0,0828 g	0,0831 g
Ba	0,0465 g	0,0467 g.

c) 12,267 g $BaCl_2 + 2H_2O$ zu 500 cbcm gelöst.

Je 25 cbcm brauchten :

	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
1.	30,0	4,8	25,2
2.	29,6	4,4	25,2
3.	29,05	3,9	25,15.

	Daraus berechnet	Angewandt
$BaCl_2 + 2H_2O$	0,6136 g	0,6134 g.

Die Uebereinstimmung ist also eine sehr befriedigende, selbst bei verhältnifsmäfsig verdünnten Lösungen (Versuch b). Die Filtrate gaben mit Schwefelsäure keine Trübung.

Zur Beantwortung der Frage, welcher Ueberschufs an kohlensaurem Natron zur vollständigen Ausfällung des Baryums nöthig sei, wurden je 10 cbcm der Lösung c titrirt :

	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
1.	10,5	0,55	9,95
2.	11,0	0,9	10,1
3.	11,0	0,9	10,1
4.	10,5	0,45	10,05
5.	11,0	0,9	10,1
6.	10,5	0,3	10,1
		Berechnet	10,1.

Es genügt hiernach ein Ueberschufs von 1 cbcm $^2/_{10}$-Na_2CO_3 um alles Ba zu fällen.

B. *Strontium.*

Reiner salpetersaurer Strontian, von Calcium, Baryum, Magnesium und Alkali frei, wurde scharf getrocknet.

a) 16,472 g desselben zu 500 cbcm gelöst.

Je 25 cbcm brauchten :

	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
1.	43,0	3,9	39,1
2.	44,0	5,0	39,0
3.	44,0	4,9	39,1
4.	43,0	4,0	39,0
5.	45,0	5,9	39,1
		Mittel	39,05.

	Daraus berechnet	Angewandt
SrN_2O_6	0,8240 g	0,8236 g
Sr	0,3405 g	0,3403 g.

Je 50 cbcm derselben Lösung brauchten :

	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
6.	82,0	4,1	77,9
7.	83,0	4,9	78,1
		Mittel	78,0.

	Daraus berechnet	Angewandt
SrN_2O_6	1,6458 g	1,6472 g.

b) 1,647 g SrN_2O_6 zu 500 cbcm gelöst.

Je 25 cbcm brauchten :

	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
1.	6,0	2,0	4,0
2.	7,0	3,1	3,9
3.	8,0	4,1	3,9
4.	6,5	2,6	3,9
5.	6,0	2,1	3,9
6.	7,0	3,1	3,9
		Mittel	3,9.

	Daraus berechnet	Angewandt
SrN_2O_6	0,0823 g	0,0824 g.

Die Methode giebt also auch für Strontiumlösung sehr befriedigende Resultate auch in verdünnter Lösung (siehe b). Es blieb noch zu untersuchen, welcher Ueberschufs an Natriumcarbonat zur vollständigen Fällung nöthig ist.

Je 10 cbcm $^2/_{10}$-Normal-SrN_2O_6 (10,55 g SrN_2O_6 : 500 cbcm) brauchten :

	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
1.	10,6	0,55	10,05
2.	10,7	0,7	10,0
3.	11,0	1,0	10,0
4.	11,0	1,0	10,0
5.	12,0	2,0	10,0
		berechnet	10,0.

Also auch bei Strontium genügt 1 cbcm $^1/_{10}$-Na_2CO_3 Ueberschufs. Die Filtrate gaben mit Schwefelsäure und Alkohol keine Trübung.

C. *Calcium.*

Chemisch reiner kohlensaurer Kalk, frei von Baryum, Strontium und Magnesium, wurde scharf getrocknet. Mit Säure titrirt ergab er 99,85 pC. $CaCO_3$.

a) 8,7865 g = 8,7731 g $CaCO_3$ wurden mit HCl (ohne Ueberschufs) zu 500 cbcm gelöst.

Je 25 cbcm titrirt brauchten :

	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
1.	48,0	4,1	43,9
2.	46,95	3,0	43,95
3.	46,0	2,15	43,85
4.	46,9	3,05	43,85
5.	46,0	2,1	43,90
		Mittel	43,9.

	Daraus berechnet	Angewandt
$CaCO_3$	0,4386 g	0,4387 g
Ca	0,1753 g	0,1754 g.

b) 50 cbcm obiger Lösung zu 250 cbcm verdünnt.

Je 25 cbcm titrirt brauchten :

	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
1.	11,05	2,30	8,75
2.	12,0	3,20	8,80
3.	11,8	2,95	8,85
4.	12,65	3,80	8,85
5.	11,0	2,05	8,95
		Mittel	8,84.

	Daraus berechnet	Angewandt
$CaCO_3$	0,0883 g	0,0877 g.

Der kohlensaure Kalk fällt nicht so schnell aus wie die Carbonate des Baryums und Strontiums, doch auch in wenigen Secunden, etwas langsamer noch in sehr verdünnten Lösungen, aber immer quantitativ genau, wie die Zahlenergebnisse zeigen und die Prüfung der Filtrate mit Ammoniumoxalat bestätigt. Zur Untersuchung der Frage, welcher Ueberschufs von $^2/_{10}$-Na_2CO_3 nöthig ist, wurden auch hier je 10 cbcm $^2/_{10}$-Normal-Kalklösung (erhalten durch Lösung von 10,000 g obigen kohlensauren Kalkes, entsprechend 9,985 g $CaCO_3$, in der berechneten Menge Normalsalzsäure und Verdünnen zu 1000 cbcm) mit $^2/_{10}$-Na_2CO_3 titrirt.

Es wurden gebraucht :

	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-Säure cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
1.	10,5	0,7	9,8
2.	11,5	1,0	10,0
3.	10,3	0,6	9,7
4.	10,7	0,75	9,95
5.	10,0	1,0	10,0
6.	10,6	0,75	9,85
7.	13,0	3,0	10,0
		Berechnet	10,0.

Bei der Titration von Kalksalzen mufs man also nach diesen Versuchen 1 cbcm überschüssiges $^2/_{10}$-Na_2CO_3 anwenden, bei weniger Ueberschufs fallen die Resultate leicht zu niedrig aus.

Die angeführten Versuche mit Baryum-, Strontium- und Calciumsalzen ergaben also durchaus befriedigende Resultate, sie zeigen ferner, dafs es genügt, wenn man, nachdem schwache Rothfärbung eingetreten, noch 1 cbcm $^2/_{10}$-Na_2CO_3 zusetzt; man hat so einen Ueberschufs von 1 bis 2 cbcm des letzteren, welcher hinreicht, alle Erdalkalicarbonate quantitativ auszufällen. Die Methode, der man vielleicht den Namen

Erdalkalimetrie beilegen könnte, dürfte sich demnach in Bezug auf Genauigkeit der Alkalimetrie bezw. Acidimetrie wohl an die Seite stellen. Ein Ungeübter kann sich allerdings bei beiden um einige Zehntel Cubikcentimeter irren, ein Fehler von 0,3 cbcm entspricht z. B. einem Verlust von 0,003 g $CaCO_3$, eine Gröfse, um die auch gewichtsanalytische Bestimmungen sehr leicht differiren können.

Was die Schnelligkeit des Verfahrens anlangt, so steht die Erdalkalimetrie der Alkalimetrie allerdings etwas nach, indem sie eine Filtration erfordert; dieselbe ist für genaue Bestimmungen nicht zu umgehen, erfordert aber bei Anwendung eines guten Faltenfilters nur wenige Minuten. Für technische Bestimmungen von nur annähernder Genauigkeit kann man sich jedoch die Filtration ersparen, indem man nach der Fällung ohne Weiteres mit Säure zurücktitrirt, bis die alkalische Reaction eben wieder verschwindet. Hier hat man zwei Fehlerquellen : einmal löst sich etwas Carbonat beim Zurücktitriren wieder auf, dann aber wirkt die aus dem Ueberschufs an Na_2CO_3 frei gemachte Kohlensäure auch theilweise entfärbend auf Phenolphtaleïn. Die beiden Fehler liegen in entgegengesetzter Richtung und werden sich mehr oder weniger compensiren.

Sehr scharf ist übrigens hierbei der Punkt der Entfärbung nicht zu erkennen, das Methylorange würde hierbei ganz in Wegfall kommen, und man müfste die Lösung vor der Titration schwach alkalisch machen, sodafs eben die Rothfärbung des Phenolphtaleïns auftritt.

D. *Bestimmung von Baryum, Strontium und Calcium nebeneinander.*

Hat man in einer Lösung die drei alkalischen Erden nebeneinander, so wird man erst einen Theil der ersteren wie gewöhnlich titriren, dann die Metalle in geeigneter Weise

trennen und die einzelnen Bestandtheile entweder aus der Differenz bestimmen (nachdem *ein* Metall aus der Lösung entfernt ist), oder die isolirten Salze mit $^2/_{10}$-Na_2CO_3 titriren.

Baryt trennt man von Kalk und Strontian durch chromsaures Kali. Entweder wägt man den chromsauren Baryt, oder verfährt zu seiner Bestimmung mafsanalytisch nach Wildenstein*). Versuche, den Baryt als Chromat abzuscheiden und das Filtrat mit $^2/_{10}$-Na_2CO_3 zu titriren, gaben keine Resultate, da das essigsaure Natron (welches um die Mitfällung von Strontiumchromat zu verhindern zugesetzt werden mufs) die Endreaction ungenau macht.

Strontian trennt man von Kalk am besten durch Behandeln der trockenen salpetersauren Salze mit Aetheralkohol; die Lösung, welche den Kalk enthält, läfst sich nach dem Verjagen des Aethers leicht mit $^2/_{10}$-Na_2CO_3 titriren, ebenso der ungelöst gebliebene salpetersaure Strontian nach dem Lösen in Wasser; bei event. Anwesenheit von Baryt bleibt dieser bei dem salpetersauren Strontian und mufs davon getrennt werden wie oben angegeben.

Zur Trennung von Kalk und Strontian wurden folgende Versuche angestellt. Zuerst wurden gemischte Lösungen von $^2/_{10}$-SrN_2O_6 und $^2/_{10}$-CaN_2O_6 titrirt, dann dieselben eingedampft (unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, sonst bleibt leicht etwas basisches Kalknitrat ungelöst) und die Nitrate mit Aetheralkohol getrennt.

1. 10,0 cbcm $^2/_{10}$-SrN_2O_6 und 10,0 cbcm $^2/_{10}$-CaN_2O_6 brauchten
   20,9 — 0,9 = 20,0 cbcm $^2/_{10}$-Na_2CO_3.
   Berechnet : 20,0 cbcm.
2. 20 cbcm $^2/_{10}$-SrN_2O_6 und 10 cbcm CaN_2O_6 brauchten
   31,1 — 1,1 = 30,0 cbcm $^2/_{10}$-Na_2CO_3.
   Berechnet : 30,0 cbcm.

*) Zeitschr. für analyt. Chemie **1**, 323.

3. 10 cbcm $^2/_{10}$-SrN_2O_6 und 20 cbcm $^2/_{10}$-CaN_2O_6 brauchten
   31,2 — 1,2 = 30,0 cbcm $^2/_{10}$-Na_2CO_3.
   Berechnet : 30,0 cbcm.
4. 10,0 cbcm $^2/_{10}$-SrN_2O_6 und 10,9 cbcm $^2/_{10}$-CaN_2O_6 eingedampft mit Aetheralkohol getrennt :
   Unlösl. Theil (Sr) : 11,0 — 1,0 = 10,0 cbcm Na_2CO_3.
   Lösung (Ca) : 12,0 — 1,15 = 10,85 „ „

	Daraus berechnet	Angewandt
$SrCO_3$	0,1470	0,1470
$CaCO_3$	0,1083	0,1088

5. 15 cbcm $^2/_{10}$-SrN_2O_6 und 10 cbcm $^2/_{10}$-CaN_2O_6 ebenso.
   Unlösl. Theil (Sr) : 16,0 — 1,0 = 15,0 cbcm $^2/_{10}$-Na_2CO_3.
   Berechnet : 15,0 cbcm.
   Lösung (Ca) : 10,0 cbcm $^2/_{10}$-Na_2CO_3. Berechnet 10,0 cbcm.
6. 12,0 cbcm $^2/_{10}$-SrN_2O_6 und 20,0 cbcm $^2/_{10}$-CaN_2O_6 ebenso.
   Unlösl. Theil (Sr) : 19,0 — 7,0 = 12,0 cbcm $^2/_{10}$-Na_2CO_3.
   Berechnet : 12,0 cbcm.

E. *Magnesium.*

Alle Versuche, Magnesiasalze mit Natriumcarbonat zu titriren, führten zu keinem Resultat, und zwar weil das Magnesiumcarbonat nicht nur oft langsam, sondern auch (selbst durch mehrere Cubikcentimeter Ueberschufs an $^2/_{10}$-Na_2CO_3) mehr oder weniger unvollständig ausfällt. 10 cbcm einer $^2/_{10}$-Normal-Bittersalzlösung brauchten, je nachdem man länger kochte oder stehen liefs, verschiedene Mengen $^2/_{10}$-Na_2CO_3, nie aber die verlangten 10 cbcm, eben so wenig fiel alles Magnesium bei Anwesenheit von Kalk, Baryt oder Strontium aus, immer war im Filtrat Magnesium nachzuweisen. Theilweise fällt das Magnesium aber stets; deshalb dürfen bei genauen erdalkalimetrischen Bestimmungen Magnesiasalze nicht anwesend sein. Die Trennung durch Chlorammonium ist aus anderen Gründen nicht zulässig (s. u.). Man kann nun aber bei Gegenwart von Magnesiumsalzen diese leicht gleichzeitig mit Eisen u. s. w. entfernen, indem man zu der heifsen

Lösung kohlensäurefreie Natronlauge zugiebt bis zur deutlich alkalischen Reaction (nicht soviel, dafs CaO fällt); dadurch wird, wie ein Versuch zeigte, die Magnesia so vollständig niedergeschlagen, dafs im Filtrat nur noch Spuren davon enthalten waren. Der Einfachheit der Methode ist dadurch wenig genommen und auch bei der gewichtsanalytischen Bestimmung müssen ja die Oxyde des Eisens u. s. w. abgeschieden werden. Bei Gegenwart von Säuren, welche mit den Erdalkalien unlösliche Verbindungen bilden, gehen letztere dabei natürlich mit in den Niederschlag.

Es wurde bemerkt, dafs die Anwesenheit von Chlorammonium bei der Erdalkalimetrie nicht zulässig sei; dies ist ein Mangel der Methode, dem man nur dadurch begegnen kann, dafs man den Zusatz von Ammoniumsalzen ganz vermeidet, also z. B. Oxyde mit kohlensäurefreier Natronlauge fällt, oder, wenn Ammoniaksalze schon vorhanden, solche durch Kochen mit Natronlauge verjagt, dann wieder neutralisirt u. s. f.

Die Anwesenheit von Ammoniumsalzen ist schädlich in mehrfacher Beziehung: einmal kann man den Punkt, wo alles Erdalkali gefällt ist, nicht beobachten, da das frei gemachte kohlensaure Ammoniak Phenolphtaleïn nicht röthet, wenigstens erst in gröfseren Mengen (Rosolsäure als Indicator bewährt sich auch nicht). Dann kann leicht kohlensaures Ammonium aus der heifsen Flüssigkeit abdunsten; endlich, und hierin liegt der Hauptgrund, werden die Erdalkalicarbonate bei Gegenwart von Ammoniumsalzen durch Natriumcarbonat überhaupt nicht vollständig gefällt, wenigstens nicht unter den hier einzuhaltenden Verhältnissen. Versuche mit Baryum-, Strontium- und Calciumlösungen ergaben übereinstimmend, dafs im Filtrat auf Zusatz von freiem Ammoniak Carbonate ausfielen.

Die Anwendbarkeit der Erdalkalimetrie dürfte eine mannigfache sein. Im Laboratorium kommt man oft in die Lage, in

einem Salze oder einer Lösung, sei es ein käufliches Product, oder ein Reagens, oder ein Präparat, den Gehalt an Baryt, Strontian oder Kalk zu bestimmen; die Aufgabe ist mittelst des angegebenen Verfahrens in wenigen Minuten gelöst und mit einer Genauigkeit, die der gewichtsanalytischen Bestimmung wohl gleichkommt. Man braucht dazu nur eine Zehntel-Natriumcarbonatlösung, wie man sie zu acidimedrischen Zwecken ohnehin vorräthig hat. Um z. B. in einem Kalkstein oder Dolomit den Gehalt an $CaCO_3$ zu bestimmen wird man folgendermafsen verfahren: Eine genau abgewogene Menge z. B. 10,00 g werden in einem 500 cbcm-Kolben mit Salzsäure gelöst und gekocht, bis alle Kohlensäure verjagt ist, dann wird Phenolphtaleïn und kohlensäurefreie Kalilauge (durch Lösen von Kalihydrat in absolutem Alkohol, Filtriren und Verdünnen mit ausgekochtem Wasser) zugegeben, bis deutlich alkalische Reaction eintritt, die beim Kochen nicht schwächer wird. Man kühlt jetzt ab, füllt auf 500 cbcm auf, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und verwendet z. B. 50 cbcm, entsprechend 1,00 g, Substanz zur Titration mit kohlensaurem Natron; man kann so in einer halben Stunde bequem mehrere solcher Kalkbestimmungen nebeneinander ausführen; durch Bestimmung der Gesammtkohlensäure kann man auch leicht das Magnesiumcarbonat finden.

Einen Strontianit würde man in Salpetersäure lösen, im übrigen wie beim Kalkstein verfahren, 50 cbcm der Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure eindampfen und die Nitrate mit Aetheralkohol trennen wie oben angegeben. Bei event. Anwesenheit von Baryt würde dieser in dem im Aetheralkohol unlöslichen Theile vom Strontian zu trennen sein, wie ebenfalls angegeben wurde.

Aufser den angeführten dürfte sich noch manche Verwendung der Erdalkalimetrie finden, z. B. zur Bestimmung

des Calciumgehaltes in Wässern, Säften und Laugen der Technik.

II. Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure.

Das Princip der volumetrischen Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure, das dem folgenden Verfahren zu Grunde liegt, ist allerdings dasselbe, auf dem die, mir erst nach Fertigstellung der Arbeit bekannt gewordene Methode von Clemm beruht, doch glaube ich, dafs dasselbe vor letzterer einige wesentliche Vorzüge hat und in dieser Form eher Eingang in die analytischen Laboratorien finden wird. Aufser $^2/_{10}$-Säure und $^2/_{10}$-Na_2CO_3 braucht man dann noch $^2/_{10}$-Normal-Chlorbaryumlösung. Das Verfahren ist kurz folgendes:

Die mit Phenolphtaleïn-Methylorange und mit $^2/_{10}$-Normal-Salzsäure bis eben zur sauren Reaction versetzte Lösung wird aufgekocht und mit einigen Zehntel-Cubikcentimetern $^2/_{10}$-normal-kohlensaurem Natron versetzt, dadurch mufs eine deutlich alkalische Reaction entstehen (andernfalls ist Kohlensäure vorhanden, welche weggekocht wird). Nun läfst man unter Umschwenken $^2/_{10}$-Normal-Chlorbaryumlösung zufliefsen; solange noch Schwefelsäure in Lösung ist, bindet diese das Baryum, sobald sie aber ausgefällt, setzt sich weiter hinzukommendes Chlorbaryum mit dem kohlensauren Natron um und die alkalische Reaction verschwindet. Nun ist allerdings der Punkt der Entfärbung nicht so scharf zu erkennen, dafs man direct aus der Menge der verbrauchten Chlorbaryumlösung die Schwefelsäure berechnen kann (für manche praktischen Zwecke dürfte dies vielleicht doch genügen), doch man hat so ein Mafs für die Menge des zu verwendenden Chlorbaryums; man setzt von letzterem noch etwa 1 cbcm zu, kocht nochmals auf und giebt, ohne zu filtriren, wieder $^2/_{10}$-Na_2CO_3 zu, bis zur alkalischen Reaction, wie bei der Erdalkalimetrie. Darauf bringt man auf ein Faltenfilter und wäscht einmal mit Wasser aus, das Filtrat

wird mit $^2/_{10}$-Salzsäure zurücktitrirt. Die verbrauchten Cubikcentimeter $BaCl_2$ + Säure vermindert um die insgesammt verwandten Cubikcentimeter $^2/_{10}$-Na_2CO_3 mit 0,008 multiplicirt geben sofort Gramm SO_3. Das Filtrat darf weder mit Chlorbaryum noch mit Schwefelsäure eine Trübung geben.

Man könnte hiergegen einwenden, dafs die Fällung des $BaSO_4$ in alkalischer Lösung geschieht; darauf läfst sich erwidern, dafs die Alkalität nur eine sehr schwache ist und dafs die so erzielten Zahlen sehr befriedigend sind (s. u.). Will man aber aus irgend welchen Gründen mit saurer Lösung arbeiten, so kann man nach dem Chlorbaryumzusatz (die alkalische Reaction hat ja nur den Zweck, zu verhindern, dafs mehr Chlorbaryum verwendet wird, als nöthig ist) die Flüssigkeit mit titrirter Salzsäure versetzen, aufkochen und wie sonst verfahren.

Das Bedenken, der Ueberschufs des Na_2CO_3 könne sich etwa mit dem $BaSO_4$ rückwärts umsetzen, ist deshalb so gut wie ausgeschlossen, weil der erstere so gering ist und man ja nicht länger kocht, auch sprechen die erzielten günstigen Resultate gegen diese Voraussetzung.

Zur Prüfung des Verfahrens diente eine Lösung von schwefelsaurem Natron, erhalten durch Neutralisiren von $^2/_{10}$-Normal-Schwefelsäure, deren Titer auf das $^2/_{10}$-Na_2CO_3 eingestellt war, mit Natronlauge. Es wurden Versuche theils mit schwach alkalischer, theils mit ganz neutraler Lösung (ohne vorherigen Zusatz von etwas Na_2CO_3), endlich solche in saurer Lösung (bei welcher die Schwefelsäure erst nach dem Zusatz des Chlorbaryums neutralisirt wurde) angestellt. Alle gaben gleich günstige Resultate.

a) Je 10 cbcm $^2/_{10}$-Normal-Schwefelsäure wurden neutralisirt, dann etwa 0,5 cbcm $^2/_{10}$-Na_2CO_3 zugesetzt, aufgekocht und weiter verfahren wie angegeben. Gebraucht wurden :

	$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm
1.	10,9	2,0	1,0	9,9
2.	11,0	1,7	0,65	9,95
3.	13,0	4,1	1,2	9,9
4.	13,0	4,0	1,0	10,0
			Berechnet	10,0.

b) Je 20 cbcm $^2/_{10}$-Normal-Schwefelsäure.

	$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm
1.	21,3	2,0	0,7	20,0
2.	20,8	1,85	1,0	19,95
3.	21,4	2,0	0,6	20,0
4.	21,3	2,1	0,7	19,9
5.	22,2	3,1	0,9	20,0
6.	21,95	2,6	0,7	20,05
7.	22,0	3,1	1,1	20,0
8.	22,2	2,9	0,65	19,95
9.	21,35	2,4	0,95	19,9
10.	21,5	2,1	0,5	19,9
			Berechnet	20,0.

Der Durchschnitt der Versuche a und b ergiebt also genau die Menge der angewandten Schwefelsäure, die Differenz der einzelnen Titrationen um $\pm$ 0,1 cbcm entspricht immerhin nur 0,8 mg SO_3.

Fast ebenso genau ist die Methode für verdünntere Lösungen, wie folgende Versuche zeigen.

c) Angewendet je 1,0 cbcm $^2/_{10}$-Schwefelsäure.

	$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm
1.	3,0	4,4	2,45	1,05
2.	3,0	4,0	2,10	1,10
3.	3,0	4,5	1,55	1,05
4.	2,0	3,5	1,55	1,05
5.	1,3	1,5	1,2	1,00
			Mittel	1,05.

	Daraus berechnet	Angewandt
SO_3	0,0084 g	0,0080 g.

Sämmtliche Filtrate waren baryt- und schwefelsäurefrei.

d) Je 25 cbcm $^2/_{10}$-Schwefelsäure wurden erst mit einem Ueberschufs an $BaCl_2$ gefällt, dann mit Aetznatron neutralisirt, der Ueberschufs des $BaCl_2$ mit Na_2CO_3 titrirt. Die Schwefelsäurefällung geschah also in saurer Lösung. Gebraucht wurden :

	$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm
1.	30,0	11,05	6,05	25,0
2.	30,0	8,0	2,95	24,95.

	Daraus berechnet	Angewandt
SO_3	a) 0,1997 g; b) 0,1904 g	0,1997 g.

e) Je 10 cbcm $^2/_{10}$-Normal-Schwefelsäure wurden neutralisirt und ohne vorherigen Zusatz von $^2/_{10}$-Na_2CO_3 mit $BaCl_2$ u. s. w. gefällt wie oben, die Titration der SO_3 geschah also in ganz neutraler Lösung. Gebraucht wurden :

	$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm
1.	12,0	3,3	1,3	10,0
2.	12,2	7,0	4,8	10,0
3.	12,0	3,0	1,05	10,05.

	Daraus berechnet	Angewandt
SO_3	a) b) 0,0799 g; c) 0,0894 g	0,0799 g.

Wie auch titrirt wurde, in saurer, neutraler oder schwach alkalischer Lösung, die Resultate der angeführten Versuche waren gleich befriedigend und bestätigen die Brauchbarkeit der Methode. Vor der gewichtsanalytischen Bestimmung hat sie neben der schnellen Ausführbarkeit — sie erfordert ja nur eine Filtration, die in wenigen Minuten beendet ist — noch den Vorzug, dafs die Anwesenheit von Salzen, welche leicht vom schwefelsauren Baryt mit niedergerissen werden und das Gewicht desselben zu hoch finden lassen, auf die Resultate der Titration keinen Einflufs übt. In solchen Fällen wird daher die Titrirmethode sogar genauere Resultate liefern. Die Controle, ob man richtig gearbeitet hat, ist

überdies leicht; man prüft das Filtrat mit Chlorbaryum und Schwefelsäure. Beide dürfen keine Reaction geben.

Die Anwendbarkeit der angeführten Methode ist nun allerdings keine allgemeine.

Vor allem setzt sie die Abwesenheit derjenigen Substanzen voraus, die auch bei der Erdalkalimetrie störend wirken. Will man sie in solchen Fällen doch anwenden, so müssen erstere ebenso zerstört oder entfernt werden wie oben angegeben wurde.

Bei Gegenwart von Kalk hat man zwei Titrationen nöthig, in einem Theil der Substanz bestimmt man erdalkalimetrisch den Kalk; im Filtrat davon, oder bei Anwesenheit von mehr Schwefelsäure in einem anderen Theile letztere titrimetrisch, unter Abzug der dem Kalk entsprechenden Menge kohlensauren Natrons. Auch die Anwesenheit von Säuren, die durch Chlorbaryum in neutraler Lösung ausfallen, ist ausgeschlossen; immerhin giebt es aber sehr viele Fälle, wo die Methode mit Vortheil verwendet werden kann.

In unlöslichen Sulfaten bestimmt man die Schwefelsäure durch Aufschliefsen mit Natriumcarbonat, Auslaugen mit Wasser und Titriren der neutralisirten Lösung mit Chlorbaryum und Natriumcarbonat; die ganze Operation erfordert vielleicht eine halbe Stunde.

Die Titration der Schwefelsäure sowohl als auch des Kalkes in einer Gypslösung gab folgende Resultate :

In je 15 cbcm der Gypslösung wurde der Kalk erdalkalimetrisch titrirt, im Filtrat die Schwefelsäure ebenfalls volumetrisch bestimmt.

		$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
CaO-Best.	a.	3,0	2,0	1,0
	b.	2,0	1,05	0,95

		$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm
SO_3-Best.	a.	6,0	7,0	2,1	1,1
	b.	3,0	4,0	2,1	1,1.

	Gefunden		Berechnet aus gefund. CaO	
	a.	b.	a.	b.
CaO	0,0056 g	0,0053 g	—	—
SO_3	0,0088 g	0,0088 g	0,0080 g	0,0076 g.

Ebenso wurden je 50 cbcm der Gypslösung titrirt :

		$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm
CaO-Best.	a.	8,5	1,3	7,2
	b.	9,0	1,7	7,3

		$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm	$^2/_{10}$-Na_2CO_3 cbcm	$^2/_{10}$-HCl cbcm	$^2/_{10}$-$BaCl_2$ cbcm
SO_3-Best.	a.	9,5	3,0	1,2	7,3
	b.	9,0	2,2	0,6	7,4

	Gefunden		Berechnet aus gefund. CaO	
	a.	b.	a.	b.
CaO	0,0402 g	0,0408 g	—	—
SO_3	0,0583 g	0,0591 g	0,0575 g	0,0583 g.

Ebenso wie in unlöslichen Sulfaten kann man den Schwefelgehalt in Kiesen u. s. w. sehr vortheilhaft volumetrisch bestimmen; das zu demselben Zwecke von Pelouze angegebene Verfahren besteht darin, die Kiese durch Schmelzen mit einer gewogenen Menge Natriumcarbonat unter Zusatz von chlorsaurem Kali aufzuschliefsen und das nicht in Natriumsulfat übergegangene Carbonat zurückzutitriren. Diese Methode hat verschiedene Mängel : man mufs das Na_2CO_3 abwägen, braucht zum Zurücktitriren sehr viel Säure und läuft Gefahr, dafs ein Theil $KClO_3$ vielleicht in K_2O übergeht, wodurch das Resultat falsch werden kann. Wenn man die Schwefelsäure in der ausgelaugten Schmelze erdalkalimetrisch bestimmt, so fallen alle diese Nachtheile weg, man kann sogar Salpeter zur Oxydation verwenden, bei dessen Anwesenheit die Gewichtsanalyse leicht zu hohe Resultate liefert.

Dasselbe gilt natürlich auch für Schwefelbestimmung in Kohlen u. ä.

Nicht selten treibt man den Schwefel in Form einer leicht flüchtigen Verbindung aus, um ihn in Bromsalzsäure oder ähnlich aufzufangen und die so gebildete Schwefelsäure durch Gewichtsanalyse zu bestimmen. Auch hier würde sich die mafsanalytische Methode mit Vortheil verwenden lassen. Dieselbe eignet sich auch ferner für Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen : Man dampft nach der Oxydation mit Salpetersäure ein, bis letztere weggegangen, neutralisirt mit schwefelsäurefreiem Natronhydrat und verfährt wie sonst.

Für die Untersuchung von Wässern, sowie Laugen, Säften u. s. w. der Technik dürfte sich die Erdalkalimetrie ebenfalls empfehlen. Zur Bestimmung des Kalk- und Schwefelsäuregehalts im Wasser ist das von Clark empfohlene Verfahren mit Seifenlösung sehr verbreitet. Die Mängel des letzteren sind vielfach erörtert, haben aber seiner Anwendung wenig Abbruch gethan, da eine bessere Methode nicht existirte. Es wäre sehr wohl möglich, dafs sich auch hier das erdalkalimetrische Verfahren einbürgert, da es nicht viel mehr Zeit beansprucht als jenes und vor allem exacte Resultate liefert, denen man in dieser Hinsicht die mit Seifenlösung gefundenen nicht an die Seite stellen wird. Man würde vielleicht verfahren, wie folgt :

100 cbcm des Wassers werden nach dem Zusatz des Indicators mit $^2/_{10}$-Salzsäure titrirt und so die vorübergehende Härte (gebundene Kohlensäure) ermittelt, durch $^2/_{10}$-Na_2CO_3 bestimmt man in bekannter Weise die Gesammthärte (Kalk und Magnesia theilweise), im Filtrat davon titrirt man die Schwefelsäure wie sonst. Bei eisen- und magnesiareichen Wässern wird die Methode aus den oben angegebenen Gründen ungenau, man mufs dann ev. das ausgekochte Wasser erst mit Natronhydrat fällen, wie oben beschrieben wurde.

Aufser den angegebenen Verwendungen werden sich noch manche Fälle finden, wo die Erdalkalimetrie ihre Dienste leistet und es wäre im allgemeinen Interesse recht zu wünschen, dafs über die damit gemachten Erfahrungen Weiteres berichtet würde.

Ueber das Lupanin, ein Alkaloïd aus dem Samen der blauen Lupine, Lupinus angustifolius;

von *Max Hagen.*

(Aus des Verf. Inaugural-Dissertation Halle a./S. 1885 und Berichte des landw. Instituts zu Halle a./S.)

Aus den Samen der blauen Lupine hat Eichhorn*) einen „Bitterstoff“ dargestellt, welchem er den Namen Lupinin beilegt. Er giebt ein höchst umständliches Verfahren zur vermeintlichen „Reindarstellung“ dieses Körpers an, welches auf dem Verhalten desselben zu Gerbsäure und Molybdänphosphorsäure basirt. Uebrigens hat er wahrscheinlich das freie Alkaloïd nicht rein vor sich gehabt, denn die Eigenschaften, die er von seinem Lupinin aufführt, „leicht löslich in Wasser und Alkohol, *unlöslich in Aether*“, kommen dem Alkaloïd der blauen Lupine nicht zu.

Der Name Lupinin wurde später für ein Alkaloïd aus Lupinus luteus in Anspruch genommen, welches nach Baumert**)

*) Nobbe's Versuchsstationen 1867, S. 272.

) Landw. Vers.-Stat. **27, 15; daselbst **30**, 295; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1150, 1321, 1880, 1882; **15**, 631, 634, 1951, 2745; diese Annalen **214**, 361; **224**, 313; **225**, 365; **227**, 207.

die Zusammensetzung $C_{20}H_{40}N_2O_2$ besitzt; Lupinidin nennt Baumert die mit der ersteren gemeinschaftlich vorkommende, nicht krystallisirbare Base von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N$. Zur Unterscheidung von diesen habe ich die neue Base aus Lupinus angustifolius *Lupanin* genannt.

Darstellung des Alkaloïds. — Zur Gewinnung des Alkaloïds bediente ich mich mit kleinen Abänderungen der bewährten Methode von Liebscher*). Es wurden erst ein, dann noch zwei Centner ganze Körner von Lupinus angustifolius mit so wenig als möglich Wasser nach und nach eingequellt und in vier grofsen Decantirbottichen mit salzsäurehaltigem Alkohol methodisch extrahirt, in der Art, dafs jeden Tag auf die erstangesetzten Lupinen frischer Alkohol aufgegossen, während die Lösung vom letzten, am Tage zuvor mit frischen Körnern beschickten Gefäfse zur weiteren Verarbeitung abgezogen wurde. Auf diese Weise kamen die Lupinen viermal mit neuem Alkohol in Berührung und wurden dadurch, wenn auch nicht vollständig, doch annähernd erschöpft, indem die vierfach extrahirten Körner nur noch ganz wenig bitter schmeckten.

Der so gewonnene Auszug wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols auf dem Wasserbad eingedampft. Es blieb ein tiefbrauner, stark und charakteristisch riechender Syrup, welcher mit Kalihydrat stark alkalisch gemacht und mehrfach mit einem gleichen Volumen Petroleumäther ausgeschüttelt wurde, bis letzterer nichts mehr aufnahm. Dem abgegossenen Petroleumäther wurde mit Salzsäure die Base entzogen. Das so gewonnene und gereinigte Extract wurde abermals zur Syrupdicke eingedampft, mit festem Kalihydrat alkalisch gemacht und nun mit Aether ausgeschüttelt, worauf dieser abdestillirt wurde.

*) Berichte des landw. Instituts zu Halle a. S., Heft II.

Ich mufs hier bemerken, dafs der erste Centner Lupinen in sehr mangelhaftem Zustand zur Verarbeitung gelangte, indem die Körner durch Nässe theilweise in Fäulnifs übergegangen waren. Die Extraction, welche aus Mangel an besserem Material damals nichtsdestoweniger durchgeführt wurde, war in Folge dessen wegen der in das Extract übergegangenen schleimigen Substanzen sehr mühsam und die Ausbeute eine überaus dürftige. Aus dem ganzen Centner Körner wurde nur ein Rückstand von gegen 30 g salzsaurem Alkaloïd gewonnen, es waren also offenbar bei dem Fäulnifsprocefs die Basen zum grofsen Theil schon zerstört. Aus Vorsicht bewahrte ich die Präparate von diesem ersten Centner besonders auf, bis sich herausstellte, dafs sie in ihren Eigenschaften von den aus frischen Körnern dargestellten nicht verschieden waren.

Die weitere Extraction von zwei Centnern tadellosen Materials ging glatt vor sich und ergab schliefslich, nachdem der Aether abdestillirt und die Destillation bis 110° fortgeführt war, nach mehrmonatlicher Arbeit eine Ausbeute von 165 g Alkaloïd, wobei zu bemerken, dafs durch einen Unfall ein Antheil, entsprechend circa 20 bis 25 pC. des Gesammtextracts, in Verlust gerathen war. Der Gehalt der Lupinenkörner an Alkaloïd ist demnach nicht genau festgestellt, er mufs aber zwischen 0,19 und 0,22 pC. betragen haben.

Beim Ausschütteln mit dem Petroleumäther, sowie beim Abdestilliren desselben machte sich, besonders bei der ersten Reinigung, ein starker Geruch nach Trimethylamin bemerkbar; auch bildete der übergegangene Aether bei Annäherung eines Glasstabs, der mit Salzsäure befeuchtet war, weifse Nebel. Da der Geruch nach Trimethylamin jedesmal bei Abscheidung der Base auftritt, auch wenn die Base aus einem reinen Salz durch Ueberschufs von Alkali in Freiheit gesetzt wird, so ist wohl anzunehmen, dafs das Trimethylamin das Product

einer dabei stets eintretenden geringfügigen Zersetzung der Base ist.

Lupanin.

Das Alkaloïd stellt einen Syrup dar von honigartiger Consistenz und hellgelber Farbe mit grüner Fluorescenz, reagirt stark alkalisch, schmeckt intensiv bitter und zeigt, besonders beim Erwärmen, einen nicht angenehmen, schierlingartigen Geruch.

Beim Erwärmen wird die Base schnell dünnflüssig, nach dem Erkalten ist die Farbe meist dunkler geworden. In der Winterkälte bei — 16° selbst liefs sie keine Spur von Krystallisation wahrnehmen, auch nicht beim längeren Aufbewahren. In einem nur mit einem Kork verschlossenen Kolben hat sie sich, im Gegensatz zu den schon bekannten Lupinenbasen, welche gegen den Sauerstoff der Luft sehr empfindlich sind, mit grofser Beständigkeit gehalten; nur ist ihre Farbe bis in's Madeiragelbe gedunkelt und der Dichroïsmus deutlicher geworden.

Das Alkaloïd hat stark basische Eigenschaften, wirkt auf die Haut ätzend und bildet mit Salzsäure weifse Nebel wie Ammoniak. Aetzkali und Aetznatron scheiden es aus seinen Salzen aus. Umgekehrt vermag es Ammoniaksalze seinerseits zu zersetzen unter Entbindung von Ammoniak. Sein Verhalten gegen Säuren ist dem des Ammoniaks analog; die Salze bilden sich durch Vereinigung von Säure und Base ohne Wasseraustritt.

Nach Eichhorn's oben angeführten Angaben wäre das Alkaloïd in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Dies pafst jedoch nicht auf die freie Base, denn nach meinen Beobachtungen bildet diese mit viel kaltem Wasser eine getrübte Lösung, aus welcher sie sich beim Erwärmen fast vollständig ausscheidet. Diese Eigenschaft vor Allem,

welche die Lupinenbasen mit den Schierlingsbasen gemeinschaftlich haben, veranlafste einige Autoren (Siewert, Schulz), beide Gruppen zu einander in Beziehung zu setzen, wofür sich indefs nach dem Stand unserer jetzigen Kenntnisse keinerlei Anhaltspunkte bieten. In kaltem Alkohol ist die Base ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Aether, Petroläther, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln.

In der wässerigen Lösung erzeugt Gerbsäure einen voluminösen weifsen Niederschlag, wässerige Jodlösung eine braunrothe Fällung.

Der charakteristische Geruch der freien Base macht sich beim Erwärmen weithin bemerkbar. Trotzdem gelang es nicht, bei gewöhnlichem Luftdruck den Siedepunkt festzustellen und auch bei einer Verminderung des Drucks auf 130 mm war noch bei 290° keine Spur eines Destillats übergegangen.

Von dem Versuch, den Körper durch Destillation zu reinigen, mufste daher Abstand genommen werden. Auch mit Wasserdämpfen ist die Base nicht flüchtig, so dafs dieses Reinigungsmittel sich ebenfalls nicht anwenden liefs.

Ueberhaupt erwies sich die Base trotz des starken Geruchs nicht flüchtig, sehr im Gegensatz zu Lupinin und Lupinidin. Wie sehr schwer flüchtig sie ist, ersieht man aus folgendem Versuch.

0,3304 g Alkaloïd, 7 Stunden lang im Luftbad auf 70° erhitzt, hatten nur 0,0002 g verloren, also keinen nachweisbaren Gewichtsverlust erlitten.

Da aus den angeführten Gründen die Base nicht weiter gereinigt werden konnte, so wurde sie nun zunächst in Salze übergeführt, um an diesen zu entscheiden, ob der erhaltene Syrup ein einzelnes Alkaloïd oder ein Gemisch sei. Meine Aufmerksamkeit richtete sich zuerst auf das *Chloraurat*, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Da sich jedoch das Salz nicht umkrystallisiren liefs, ohne dafs sich metallisches

Gold ausschied, so mufste ich nach mehrfachen Versuchen vom Golddoppelsalz absehen und mich des *Chloroplatinats* bedienen. Obwohl dies weit weniger günstige Löslichkeitsverhältnisse bot, gelang es mir doch, an ihm mittelst fractionirender Krystallisation die Einheitlichkeit festzustellen. Das Salz schied sich beim freiwilligen Verdunsten aus concentrirter Lösung in undeutlich krystallinischen Krusten aus.

Jodwasserstoffsaures Lupanin.

Wegen seiner ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit, der Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol ist das Hydrojodid zur Feststellung der Formel besonders geeignet.

Eine gröfsere Menge Lupanin wurde in möglichst wenig Wasser aufgelöst und mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, welche kein freies Jod enthalten darf, neutralisirt. Der ausgefallene weifse, krystallinische Niederschlag von Lupaninjodid wurde von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser gewaschen und in wenig heifsem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in grofsen Krystallen von braunrother Farbe aus. Durch mehrmals wiederholtes Umkrystallisiren gelang es, die Farbe bis zu einem lichten Weingelb aufzuhellen, ohne rein Weifs zu erreichen; das Pulver davon war rein weifs.

Ueber die angewendeten Methoden der Analyse ist zu bemerken, dafs die Verbrennungen theils im geschlossenen Rohr mit Bleichromat, theils im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd — die Substanz, ihrer Schwerverbrennlichkeit entsprechend, im Platinschiffchen mit Platinschwamm gemengt — ausgeführt wurden. Der letzteren Methode bediente ich mich vorzugsweise, da sie gleichmäfsigere Resultate lieferte. Da ich mir von der Bestimmung des Stickstoffs durch Verbrennen mit Natronkalk nach Will-Varrentrapp den Erfahrungen der früheren Autoren gemäfs nicht viel versprechen konnte, so habe ich durchweg den Stickstoff volumetrisch bestimmt,

nach Dumas-Zulkowsky. Die sonst so vorzügliche Kjeldahl'sche Methode versagt bei dem Lupanin, indem sie nur Bruchtheile des wahren Stickstoffgehalts ergiebt.

1. 0,2245 g verloren bei 105° getrocknet 0,0173.
2. 0,1623 g „ „ 105° „ 0,0125.
3. 0,3271 g „ „ 105° „ 0,0252.

	Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2OJ + 1^3/_4 H_2O$	Gefunden 1.	2.	3.
H_2O	7,71	7,71	7,70	7,70.

1. 0,2470 g lieferten bei der Verbrennung 0,4010 CO_2 u. 0,1676 H_2O.
2. 0,3049 g „ „ „ „ 0,4899 „ „ 0,2021 „
3. 0,3568 g „ „ „ „ 0,5736 „ „ 0,2318 „
4. 0,2434 g ergaben 15,8 cbcm N bei 20° und 751,5 mm Bar.
5. 0,2429 g „ 14,6 „ „ „ 18° „ 759 „
6. 0,2284 g lieferten 0,1329 AgJ, entsprechend 31,42 pC. J.
7. 0,2325 g „ 0,1322 „ „ 30,71 „ „

	Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2OJ + 1^3/_4 H_2O$	Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel
C	44,06	44,28	43,82	44,12	—	—	—	—	44,07
H	7,22	7,54	7,36	7,22	—	—	—	—	7,37
N	6,85	—	—	—	6,96	6,55	—	—	6,75
J	31,09	—	—	—	—	—	31,42	30,71	31,06.

Das Lupaninjodid fällt aus nicht zu sehr verdünnter wässeriger Lupaninlösung auf Zusatz der äquivalenten Menge Jodwasserstoffsäure fast vollständig aus als ein weifses Krystallmehl, welches sich in einem Ueberschufs der Säure wieder auflöst. Es ist in Wasser und absolutem Alkohol in der Kälte fast unlöslich; beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung krystallisirt es in deutlichen Krystallen aus.

Ueber die Krystallform hatte Herr Prof. Dr. O. Lüdecke die Güte, mir Folgendes mitzutheilen: „Das Lupaninjodid stellt wahrscheinlich Combinationen des monoklinen Systems von $a = \infty\bar{P}\infty$, $b = \infty P\infty$, $c = 0P$, $s = \infty P$, $d = P\infty$ dar; in c liegen die Maxima der Auslöschungen parallel und senkrecht zum Schnitte mit der Symmetrieebene".

Das Salz ist in Aether, Petroleumäther, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Nur Schwefelkohlenstoff

löste etwas davon und liefs es nach dem Verdunsten anscheinend verändert zurück, indem der Rückstand gelb gefärbt war.

Chlorwasserstoffsaures Lupanin.

Wenn man wässerige Lupaninlösung mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und die Lösung auf dem Wasserbad eindampft, so erhält man beim Erkalten das Hydrochlorid in moosartig-damascirten Krusten. Dampft man dieselben mehrmals mit absolutem Alkohol ein und läfst eine ziemlich concentrirte alkoholische Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so kann man es in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Gute Krystallisation zeichnet überhaupt die Lupaninverbindungen vortheilhaft vor denen der übrigen Lupinenalkaloïde aus.

Ueber die Krystallform sagt Herr Prof. Lüdecke: „Das Hydrochlorid ist vielleicht tetragonal. Augenscheinlich sind es Combinationen von ∞P mit $\infty P\infty$, P und $P\infty$; die Doppelbrechung ist äufserst schwach."

Das Lupaninchlorid wird durch kalten absoluten Alkohol völlig weifs und wasserhell gewaschen und ist ein wenig hygroscopisch. In Wasser und absolutem Alkohol ist es schon in der Kälte nicht schwer löslich, in Aether aber völlig unlöslich.

Es schmilzt bei 127° und verbrennt an der Luft erhitzt mit leuchtender, blaugrüngesäumter Flamme.

Mit Metallchloriden bildet es gut krystallisirende, schwer lösliche Doppelsalze, so mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid. Durch Aetzalkalien wird aus ihm das freie Lupanin ausgeschieden, durch Ammoniak wird es nicht zersetzt.

Die Analyse führt zu der Formel:

$$C_{15}H_{25}N_2O \,.\, HCl + 2H_2O.$$

0,2990 g verloren bei 105° getrocknet 0,0326 Wasser und lieferten 0,1328 AgCl.

0,3037 g lieferten bei der Verbrennung 0,6333 CO_2 und 0,2588 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	11,11	10,90
C	55,99	56,21
H	9,33	9,46
Cl	11,04	10,98.

Schwefelcyanwasserstoffsaures Lupanin.

Wenn man Lupaninlösung mit Rhodanwasserstoffsäure neutralisirt und die Lösung auf dem Wasserbad eindampft, so bleibt das Salz als Syrup zurück, welcher beim Erkalten in ähnlicher moosartiger Krystallisation erstarrt, wie das Hydrochlorid. Durch wiederholtes Aufnehmen mit absolutem Alkohol und Eindunsten bei gelinder Wärme erhält man es deutlicher krystallisirt. Läfst man eine concentrirte Lösung des Salzes über concentrirter Schwefelsäure eindunsten, so bildet es gut ausgebildete Krystallgruppen, welche im Habitus dem Hydrojodid nahekommen.

Das rhodanwasserstoffsaure Lupanin bildet gelblichweifse, durchsichtige Krystalle, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kaltem absolutem Alkohol fast unlöslich, in heifsem Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel :

$$C_{15}H_{25}N_2O \,.\, HSCN + {}^1/_2\, H_2O.$$

0,2726 g verloren bei 100° getrocknet 0,0081 ; das Salz wurde durch salpetersaures Silber zersetzt und das gebildete Rhodansilber hinterliefs beim Glühen 0,0940 Ag.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2,84	2,96
Ag	34,07	34,48.

Die neutralen und sauren Salze der Oxalsäure und das neutrale Sulfat krystallisiren nicht; das saure Sulfat erstarrt nach oft wiederholtem Eindunsten mit absolutem Alkohol beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure zu einem hygroscopischen Krystallmehl, welches die allgemeinen Reactionen der Lupaninsalze theilt. Es wurde nicht analysirt.

Chloroplatinat.

Man erhält das Salz ziemlich schwierig, wenn man die neutrale Lösung des Chlorhydrats mit überschüssiger concentrirter Platinlösung versetzt und bei gelinder Wärme auf dem Wasserbad bis fast zur Syrupconsistenz eindampft. Da freie Salzsäure die Krystallisationsfähigkeit behindert, so wurde die concentrirte Lösung zur Krystallisation über geglühtem Natronkalk stehen gelassen. Am folgenden Tage war dann der Boden der Schale mit hellgelben oder orangefarbenen Krusten und rothen Warzen bedeckt, welche strahliges Gefüge besafsen, jedoch selbst unter dem Mikroskop deutliche Krystallformen nicht erkennen liefsen. Wurde das Salz direct aus der freien Base durch Versetzen mit Salzsäure und Platinchlorid dargestellt, so zeigte die Lösung grofse Neigung beim Erkalten partiell zu verharzen. Diese Störung konnte beseitigt werden, wenn das Platin durch Schwefelwasserstoff aus heifser Lösung ausgefällt und aus dem Filtrat das Doppelsalz wieder dargestellt wurde. Diese Behandlung wirkt sehr gut reinigend.

Das Lupaninchloroplatinat bildet rothe, himbeerähnliche Warzen mit strahliger Structur, oder hellgelbe, orangerothe, dunkelrothe Krusten; nie konnte es in erkennbaren Krystallen erhalten werden. Es scheidet sich aus seinen Lösungen erst in grofser Concentration aus, ist aber dann in kaltem Wasser und absolutem Alkohol schwer löslich, leichter beim Erwärmen, unlöslich in Aether. Durch Alkohol wird es entfärbt unter theilweiser Entwässerung.

Beim Stehen über Schwefelsäure verwittert es allmählich durch Wasserabgabe.

Der Schmelzpunkt ist nicht zu bestimmen, da das Salz deutliche Zeichen beginnender Zersetzung schon unterhalb 150° bemerken läfst. Erhitzt man es im Porcellantiegel, so zersetzt es sich beim Schmelzen zu einer theerartigen Masse und verbreitet einen starken anisähnlichen Geruch.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte Lösung wird Schwefelplatin nur schwierig niedergeschlagen; beim Eindampfen des Filtrats erhält man das Lupaninchlorid unverändert wieder. Durch starke Alkalilauge wird freies Lupanin ausgeschieden.

Zur Analyse wurde das Salz durch Absaugen von Mutterlauge befreit, zwischen Fliefspapier abgepreſst, auf einer porösen Thonplatte getrocknet und endlich gepulvert.

Die Ergebnisse der Analysen führen zu der Formel :

$$C_{15}H_{25}N_2O \,.\, 2HCl \,.\, PtCl_4 + 3^1/_2 H_2O.$$

Die Uebereinstimmung im Wasser- und Platingehalt der beim Umkrystallisiren erhaltenen Fractionen weist darauf hin, dafs das wie oben angegeben dargestellte Alkaloïd eine einheitliche Substanz ist. In dieser Hinsicht sind namentlich die Analysen 1 bis 3 bemerkenswerth :

1. mehrmals umkrystallisirtes Salz;
2. Salz aus der Mutterlauge von 1.;
3. Salz aus den zusammengegebenen Fractionen einer anderen Darstellung, einmal umkrystallisirt.

1. 0,2241 g verloren bei 110° 0,0196 H_2O und hinterliefsen beim Glühen 0,0600 Pt.
2. 0,2766 g verloren bei 110° 0,0242 H_2O und hinterliefsen beim Glühen 0,0740 Pt.
3. 0,2445 g verloren bei 110° getrocknet 0,0214 H_2O und hinterliefsen 0,0658 Pt.
4. 0,2401 g verloren bei 110° 0,0210 H_2O und hinterliefsen beim Glühen 0,0649 Pt.
5. 0,3550 g gaben bei der Verbrennung 0,3268 CO_2 und 0,1512 H_2O.
6. 0,4325 g lieferten 0,3978 CO_2 und 0,1837 H_2O.
7. 0,2448 g „ 0,2249 „ „ 0,1063 „
8. 0,4052 g gaben 14,6 cbcm N bei 17° und 766 mm Bar.
9. 0,2578 g „ 0,3019 AgCl, entsprechend 28,95 pC. Cl.

	Berechnet für $C_{15}H_{27}N_2OPtCl_6 + 3^1/_2 H_2O$	Gefunden 1.	2.	3.	4.	Mittel
H_2O	8,70	8,75	8,76	8,75	8,75	8,75
Pt	27,25	26,77	26,75	26,91	27,03	26,92.

		Gefunden 5.	6.	7.	8.	9.	Mittel
C	24,85	25,11	24,64	25,05	—	—	24,93
H	4,69	4,73	4,72	4,82	—	—	4,79
N	3,87	—	—	—	3,99	—	3,99
Cl	29,40	—	—	—	—	28,95	28,95.

Hieraus ergiebt sich das interessante Resultat, dafs das Lupaninchloroplatinat nicht dem normalen Schema der Platindoppelsalze entspricht, sondern als ein saures Chloroplatinat aufzufassen ist :

$$C_{15}H_{25}N_2O \cdot \left.\begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix}\right\} PtCl_4 + 3^1/_2\, H_2O.$$

Man ist zu dieser Annahme eines sauren Doppelsalzes genöthigt, wenn man nicht dem Lupanin für diesen Fall Zweisäurigkeit zuschreiben will, was aber wenig Wahrscheinlichkeit haben würde angesichts der Existenz so vieler anderen Salze, in welchen es stets einsäurig auftritt. Wir werden noch einem analog constituirten Chloroplatinat später bei einem Derivate des Lupanins begegnen.

Chloraurat.

Wenn man Lupanin in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure löst und mit Goldchloridlösung versetzt, so fällt ein schwerer canariengelber amorpher Niederschlag von Lupaninchloraurat aus. Beim Erwärmen löst er sich auf und beim Erkalten im dunklen Raum krystallisirt dann das Salz in schönen goldgelben seideglänzenden Nadeln aus.

Es ist in Wasser und absolutem Alkohol fast unlöslich, in Aether etwas löslich.

Durch Schwefelwasserstoff wird es nur sehr schwer zersetzt. Sein Schmelzpunkt liefs sich nicht bestimmen, da es sich beim Erhitzen zersetzt, ehe es zum Schmelzen kommt.

Die Darstellung ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da das Salz leicht metallisches Gold abscheidet und verharzt. Bei der oben angeführten Darstellungsweise scheint immer ein Gemenge des normalen Salzes mit einem sauren Salz zu entstehen, da die für Gold gefundenen Zahlen stets über dem berechneten Goldgehalt des ersteren liegen.

Aus einer *neutralen* Lupaninchloridlösung scheint Goldchlorid zum gröfsten Theil das normale Doppelsalz zu fällen:

0,2479 g verloren bei 105° kein Wasser und hinterliefsen beim Glühen 0,0847 g, entsprechend 34,17 pC. Au. Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2OAuCl_4$ 33,35 pC.

Fasse ich nun die Ergebnisse meiner bis hierher ausgeführten Untersuchungen zusammen, so glaube ich mich berechtigt zu der Behauptung, dafs dadurch festgestellt ist: *In den Samen von Lupinus angustifolius findet sich nur ein einziges Alkaloïd von der Zusammensetzung*

$$C_{15}H_{25}N_2O.$$

Dieses, das Lupanin, ist im freien Zustand nicht krystallisirbar und bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, in welchen es einsäurig auftritt. Nur mit Platinchlorid bildet es ein Doppelsalz, dessen Zusammensetzung auf eine zweisäurige Base hinweist, wenn man ihm nicht die Constitution eines sauren Doppelsalzes zugestehen will.

Verbindung des Lupanins mit Methyljodid.

Um zunächst zu ermitteln, ob das Lupanin eine primäre, eine secundäre oder eine tertiäre Aminbase darstellt, wurden einige Gramm Lupanin in der mehrfachen Menge Methyljodid gelöst und in einer zugeschmolzenen Röhre auf 110 bis 120° im Paraffinbad erhitzt. Nach einigen Stunden war die Masse fast vollständig krystallinisch erstarrt. Der Rückstand wurde nach dem Abdestilliren des überschüssigen Methyljodids in heifsem Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung schöne grofse Krystalle aus.

Der gewonnene Körper ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, in kaltem absoluten Alkohol und in Aether unlöslich. Er läfst sich auch aus wässeriger Lösung in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Versetzt man seine concentrirte Lösung mit starker Kalilauge, so wird er unverändert als weifses Krystallmehl ausgeschieden, während das gleichzeitig vorhan-

dene Hydrojodid (aus den mit Methyljodid etwa nicht in Reaction getretenen Lupaninantheilen) zersetzt wird. Das dabei ausgeschiedene freie Lupanin kann aus der Jodmethylverbindung mit Alkohol völlig ausgewaschen werden, so dafs die Ausfällung mit Kalilauge ein ausgezeichnetes Reinigungsmittel für das neue Reactionsproduct bildet.

Zugleich weist der Umstand, dafs dasselbe durch Kalilauge nicht zersetzt wird, darauf hin, dafs das Lupanin eine tertiäre Aminbase darstellt.

Das Salz schmilzt bei 215° unter theilweiser Zersetzung.

Herr Professor Lüdecke sagt über seine Krystallform: „Das Jodmethylat ist wohl monoklin. Die Combination ist $b = \infty P \infty$, $s = \infty P$, $c = 0P$."

Zur Analyse wurde das Salz durch Ausfällen mit Kalilauge gereinigt, abgesaugt und mit absolutem Alkohol rein weifs gewaschen, darauf einmal aus heifsem Alkohol umkrystallisirt.

0,3153 g verloren bei 105° kein Wasser und lieferten bei der Verbrennung 0,5674 CO_2 und 0,2011 H_2O.

0,2225 g lieferten 14,6 cbcm N bei 14° und 758 mm Bar.

0,3394 g lieferten 0,2015 AgJ.

Diese Zahlen passen zu der Formel $C_{16}H_{28}N_2OJ$.

	Berechnet	Gefunden
C	49,11	49,08
H	7,16	7,09
N	7,16	7,31
J	32,43	32,07.

Der neue Körper ist also *Methyllupaninammoniumjodid*, entstanden durch einfache Anlagerung des Methyljodürs:

$$C_{15}H_{25}N_2O + CH_3J + C_{15}H_{25}N_2O \,.\, CH_3J.$$

Nach dem Verhalten des Jodmethylats gegen Kalilauge ist das Lupanin eine *tertiäre Aminbase*; damit in Uebereinstimmung stehen die Reactionen der methylirten Base.

Methyllupaninammoniumhydrat, $C_{15}H_{25}N_2O \,.\, CH_3 \,.\, OH$, entsteht aus dem vorigen Körper durch Behandlung mit feuch-

tem Silberoxyd. Man erhält es beim Eindampfen auf dem Wasserbad als einen farblosen dicken Syrup, welcher in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwerer löslich ist. Es reagirt stark alkalisch und bildet mit Säuren Salze, von denen das chlorwasserstoffsaure, das rhodanwasserstoffsaure, das neutrale oxalsaure, das neutrale und das saure schwefelsaure, das salpetersaure und das saure weinsaure Salz krystallisiren.

Methyllupaninammoniumchlorid. — Es entsteht, wenn man die Ammoniumbase mit Salzsäure neutralisirt. Es wurde aus dem Jodmethylat dargestellt, indem dasselbe mit frisch gefälltem Chlorsilber erwärmt wurde. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad wiederholt mit absolutem Alkohol aufgenommen und eingedunstet. Der zurückbleibende farblose Syrup erstarrte schliefslich über Schwefelsäure zu einer weifsen Krystallmasse, welche äufserst zerfliefslich ist und deshalb auch nicht völlig von Wasser befreit werden konnte, als sie längere Zeit auf einer porösen Thonplatte ausgebreitet über Chlorcalcium stand. Die Wasserbestimmung ist deshalb etwas zu hoch ausgefallen.

0,2650 g verloren bei 125° 0,0308.
0,2342 g wasserfreier Subst. gaben 0,1106 AgCl.
0,2448 g „ „ lieferten 0,5756 CO_2 und 0,2040 H_2O.

Diese Zahlen passen auf ein Salz mit 2 Mol. Krystallwasser : $C_{15}H_{25}N_2O \,.\, CH_3Cl + 2\,H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	63,89	64,13
H	9,31	9,26
Cl	11,81	11,66
H_2O	10,70	11,62.

Das Methyllupaninammoniumchlorid ist in Aether unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 128°. Mit den Chloriden der Schwermetalle bildet es ebenso wie das Lupaninchlorid schwer lösliche Doppelsalze.

Methyllupaninammoniumchloroplatinat. — Es wurde erhalten durch Versetzen der Lösungen des Methyllupanin-

ammoniumchlorids mit Platinchlorid. Beim Eindunsten auf dem Wasserbad in gelinder Wärme krystallisirte es in gut ausgebildeten rothen Krystallen aus. Dieselben wurden abfiltrirt und ohne gewaschen zu werden auf einer Thonplatte getrocknet und gepulvert.

Ueber die Krystallform theilt mir Herr Professor Lüdecke Folgendes mit: „Das methylirte Chloroplatinat ist vielleicht monoklin. Es wären dann Combinationen von $\infty P \infty$ mit ∞P und $+nP$. Die Auslöschung in $\infty P \infty$ bildet mit der vorderen Säulenkante einen Winkel von circa 12°.“

Das Salz bildet schöne tiefrothe Krystalle, welche in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht, in absolutem Alkohol selbst in der Wärme schwer löslich, in Aether unlöslich sind. Durch heifsen Alkohol wird es entfärbt.

0,2573 g verloren bei 110° getrocknet 0,0068 g und hinterliefsen beim Glühen 0,0725 g.

0,3578 g lieferten 0,3635 CO_2 und 0,1538 H_2O.

0,3915 g „ 0,3965 „ „ 0,1720 „

Diese Zahlen führen zu der Formel:

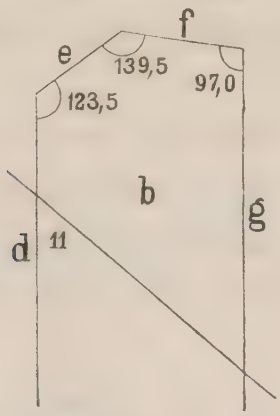
$$C_{15}H_{25}N_2O \,.\, \left.\begin{matrix} CH_3Cl \\ HCl \end{matrix}\right\} PtCl_4 + H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
C	27,69	27,71	27,73
H	4,47	4,78	4,60
Pt	28,49	28,18	—
H_2O	2,59	2,64	—

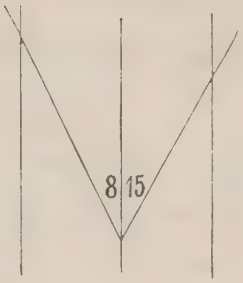
Auch dieses Platindoppelsalz ist demnach ein saures, wie das des Lupanins und seine abnorme Zusammensetzung dient der analogen des Lupanins zur willkommenen Bestätigung.

Methyllupaninammoniumchloraurat. — Wenn man zu der verdünnten, stark salzsauren Lösung des Methyllupaninammoniumchlorids Goldchloridlösung zusetzt, so fällt ein citronengelber, sehr fein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe löst sich in der Siedehitze in ziemlich viel Wasser auf und wurde daraus beim Eindunsten in gelinder Wärme in schönen seideglänzenden Nadeln erhalten.

Herr Professor Lüdecke beschreibt dieselben folgendermafsen : „Das Goldsalz des methylirten Lupanins bildet dünne gelbe Nadeln, welche nur selten die in Figur 1 dar-



Figur 1



Figur 2

gestellten Umrisse erkennen lassen. Bezeichnet man die tafelig ausgebildeten Flächen mit b, so bildet d mit e einen Winkel von 123,5°, e mit f einen solchen von 139,5° und endlich f mit g 97°. Die Maxima der Auslöschungen liegen in diesem Krystalle um 11° gegen die Kante von b : d in b geneigt. Andere Krystalle zeigen Zwillingsbildungen nach d als Zwillingsfläche. In den beiden Zwillingstheilen sind dann gewöhnlich die Maxima der Auslöschungen unter verschiedenem Winkel gegen die Zwillingsgrenze gerichtet (z. B. 8° und 15°, Fig. 2). Die Krystalle sind wahrscheinlich triklin.“

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter, in Aether und Chloroform nicht löslich.

0,2133 g verloren bei 105° kein Wasser und hinterliefsen beim Glühen 0,0827 Au.
0,3117 g lieferten 0,2922 CO_2 und 0,1089 H_2O.

Hieraus berechnet sich die Formel :

$$C_{15}H_{25}NO \,.\, CH_3Cl \,.\, AuCl_3 + {}^1/_2\, AuCl_3.$$

	Berechnet	Gefunden
C	25,44	25,56
H	3,84	3,88
Au	39,15	38,77.

Verhalten des Lupanins gegen Aethyljodid.

Auch mit Aethyljodid erhielt ich aus dem freien Lupanin auf gleiche Weise ein *Aethyllupaninammoniumjodid.* Durch

703 C.

Alkalisiren wurde aus der concentrirten wässerigen Lösung ein gelbes Oel abgeschieden, welches ich für ein Gemisch vom Lupaninäthyljodid mit Lupanin betrachtete, aber nicht in seine Bestandtheile zu zerlegen vermochte wegen der ähnlichen Eigenschaften beider Körper.

Ich habe daraus mit feuchtem Silberoxyd eine Ammoniumbase, mit Chlorsilber das Chlorid derselben und dessen Chloroplatinat erhalten, letzteres in gut ausgebildeten Nadeln. Die Körper wurden aber nicht weiter untersucht, weil sie offenbar Gemische vorstellten.

Das weitere Ziel der Untersuchung des Lupanins würde nun sein, zu bestimmen, in welcher Form der Sauerstoff im Molecul enthalten ist und zu versuchen, ob sich durch Oxydation Radicale der Fettreihe nachweisen lassen.

Die Ergebnisse meiner Arbeit mögen zum Schlusse hier noch einmal kurz zusammengefafst werden :

1. Die von Baumert u. A. in Lupinus luteus nachgewiesenen Alkaloïde *Lupinin* $C_{21}H_{40}N_2O_2$ und *Lupinidin* $C_8H_{15}N$ finden sich in Lup. angustifolius nicht vor.

2. Die Samen von Lupinus angustifolius enthalten ein einziges flüssiges Alkaloïd, das Lupanin $C_{15}H_{25}N_2O$.

3. Das Lupanin ist eine einsäurige tertiäre Aminbase.

Berichtigungen.

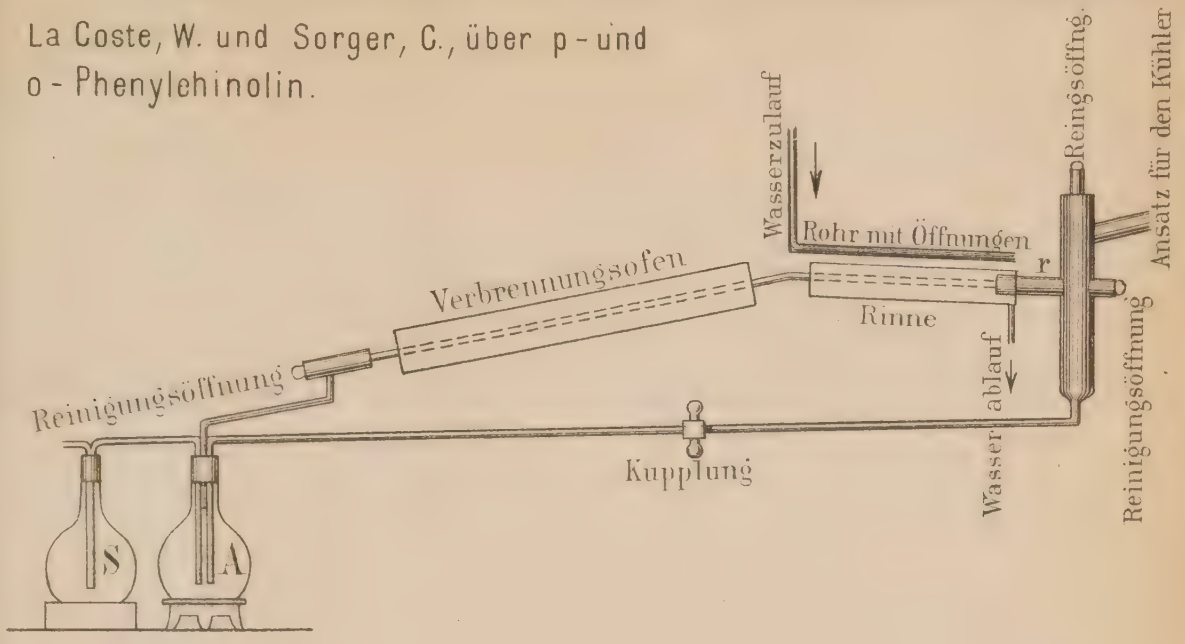
Seite 213 Zeile 14 v. o. lies *Gas*ausscheidung statt *Jod*ausscheidung.

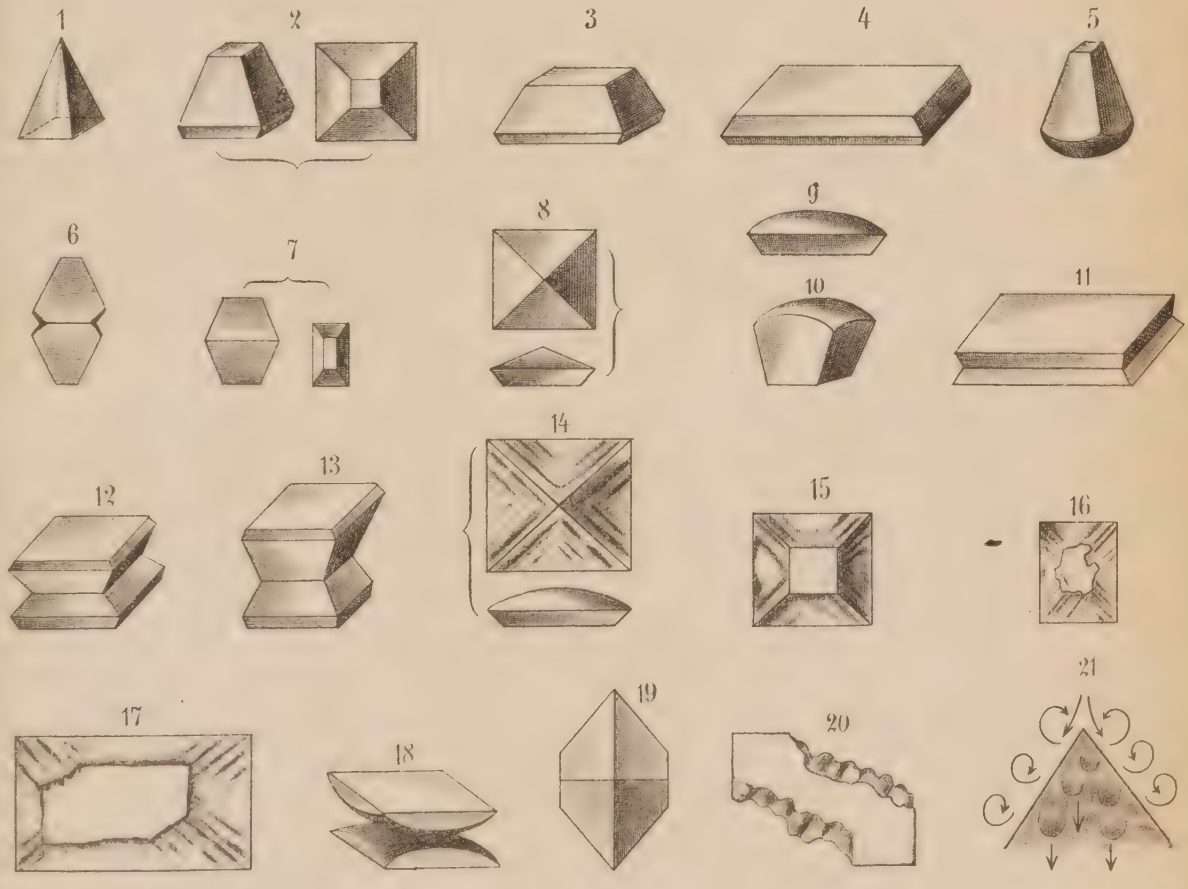
(Geschlossen am 10. October 1885.)

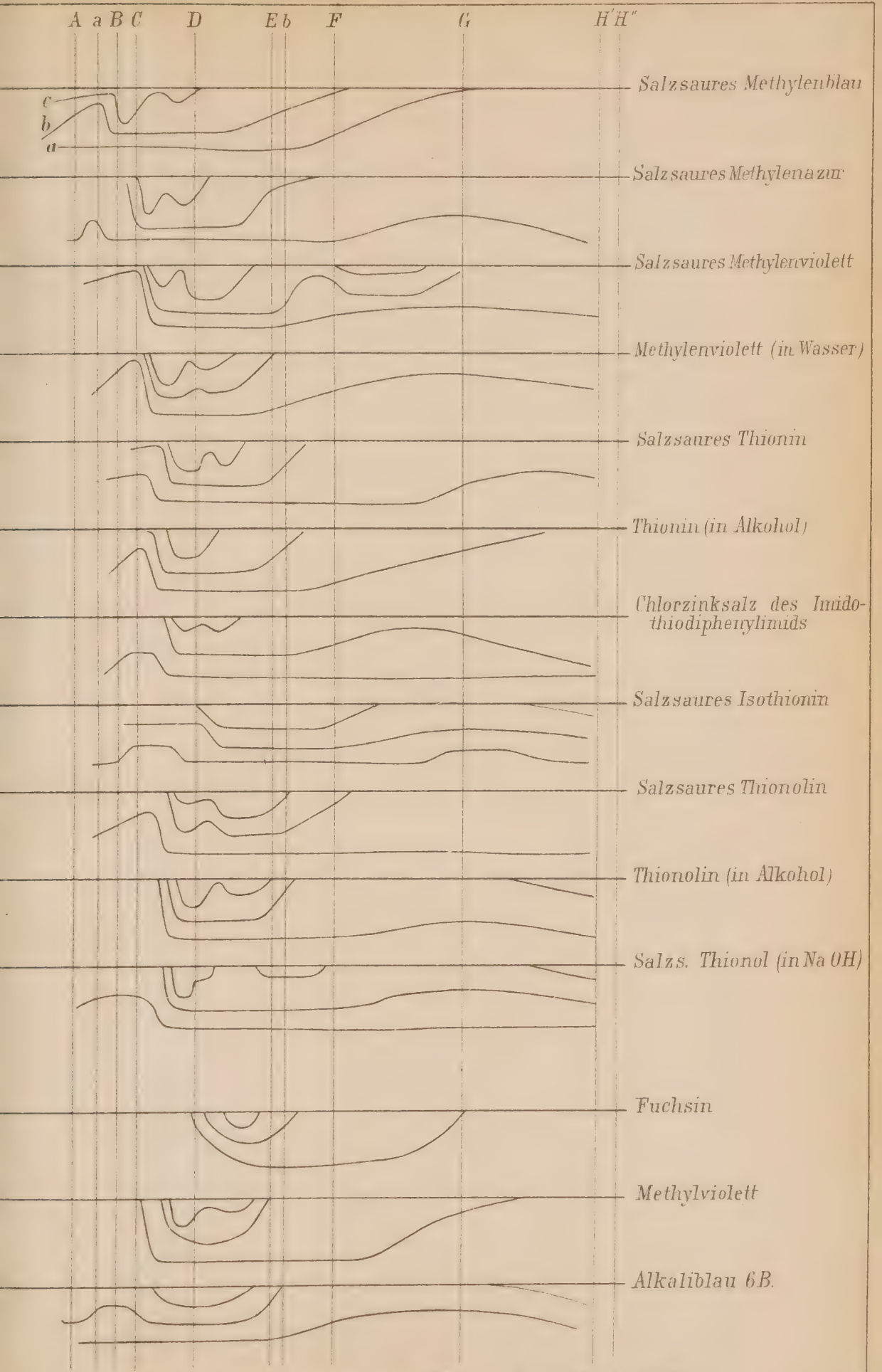
Druck von Wilhelm Keller in Gießen.

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE

La Coste, W. und Sorger, C., über p- und o-Phenylchinolin.







Absorptionsspectra von Thiodiphenylfarbstoffen.

UNIVERSITY COLLEGE, LONDON

This periodical may be borrowed
for not longer than 8 days.

CANCELLED